



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung der
Aktivierung von Ferro-Titan-Kristallen
mittels Metallographie
und Wasserstoffbegasung**

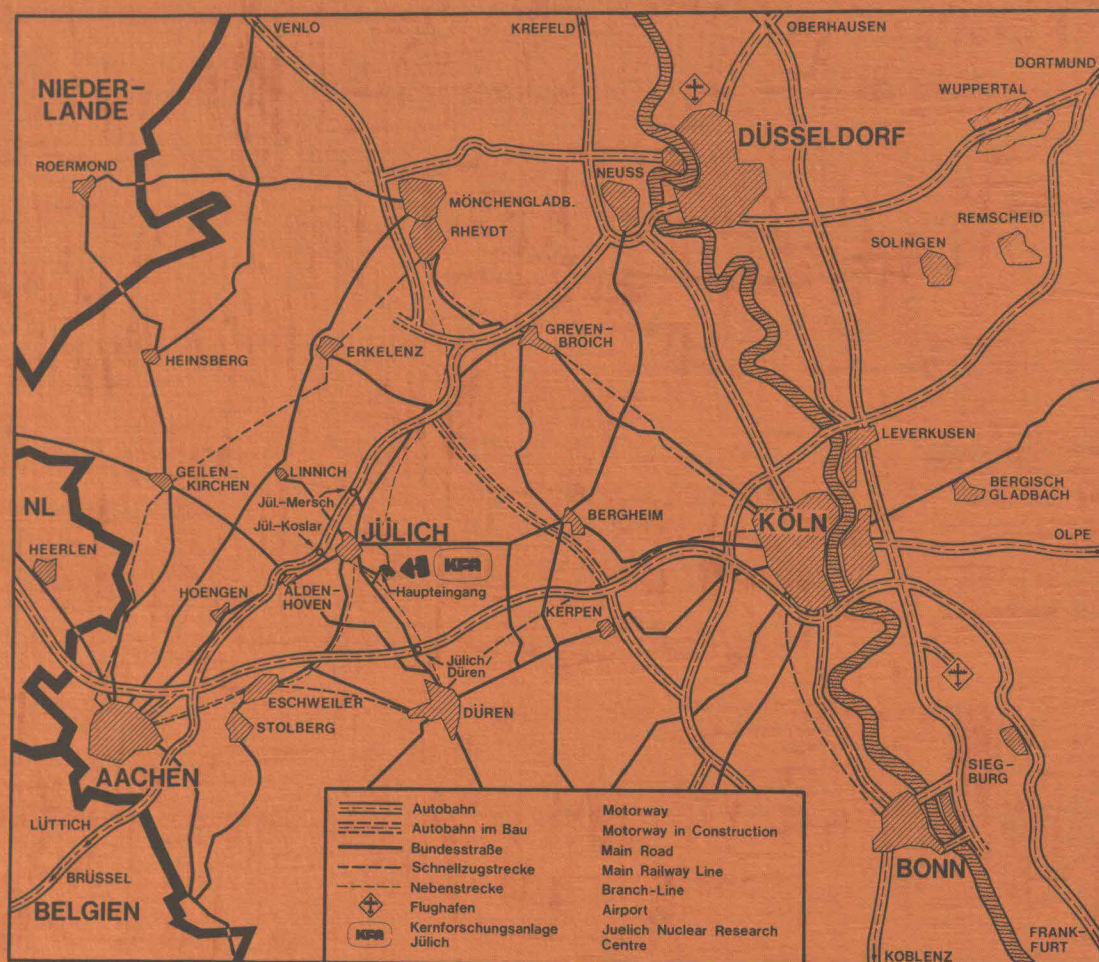
von

S. Pietz

Jül - Spez - 52

August 1979

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 52

Institut für Festkörperforschung Jülich - Spez - 52

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Untersuchung der
Aktivierung von Ferro-Titan-Kristallen
mittels Metallographie
und Wasserstoffbegasung**

von

S. Pietz

Inhaltsverzeichnis

(i) - (iii)

1.	Einleitung	1
2.	Wasserstoff und seine Speicherung zur technischen Verwendung als Energieträger	2
2.1	Der Metallwasserstoffspeicher	4
2.1.1	Arten der Hydride	4
2.1.2	Eigenschaften der Hydride	7
2.2	Der ideale Metallwasserstoffspeicher	10
3.	Das Metallwasserstoffsystem	11
3.1	Das Titan-Eisen-Wasserstoff-System	15
3.1.1	Die Diffusion-bestimmende Größe der Kinetik des Wasserstoffumsatzes bei FeTi-Hydriden	16
4.	Problemstellung	23
5.	Experimentelle Ergebnisse	25
5.1	Aufbau und Meßanordnung der Versuchsanlage	25
5.2	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse	28
5.2.1	Aktivierung durch Wasserstoffbegasung bei Raumtemperatur	28
5.2.2	Aktivierung durch Wasserstoffbegasung bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur	29
5.2.3	Aktivierung durch Zumischen von LaNi_5 zum Ferro-Titan	33
5.2.4	Aktivierung mittels einer punktförmigen elektrisch geheizten Wärmequelle	41

6.	Die Metallkunde von Ferro-Titan	49
6.1	Die Herstellung von Ferro-Titan-Legierungen	49
6.1.1	Die Rohmaterialien	49
6.1.2	Schmelzverfahren	49
6.1.2.1	Schmelzen im Spinell-Tiegel unter Argonatmosphäre	49
6.1.2.2	Schmelzen im Graphit-Tiegel unter Argonatmosphäre	50
6.1.3	Zerkleinerung	50
6.2	Die Abhängigkeit des Hydrierverhaltens von den Legierungsbestandteilen	51
6.2.1	Fe-und Ti-Anteile	51
6.2.2	Sauerstoff-Anteil	52
6.2.3	Kohlenstoff-Anteil	54
6.2.4	Aluminium-Anteil	54
6.2.5	Mangan-Anteil	55
6.3	Vergleich zwischen erreichter und theoretisch möglicher Speicherkapazität der untersuchten Ferro-Titan-Chargen	56
6.4	Metallographische Untersuchung von Ferro-Titan	56
6.4.1	Schliffherstellung	59
6.4.1.1	Einbetten	59
6.4.1.2	Schleifen und Polieren	59
6.4.1.3	Ätzen	60
6.4.2	Gefügeuntersuchung von Ferro-Titan und Ferro-Titan-Hydrid	61

7.	Diskussion	70
7.1	Optimale Materialien	70
7.2	Optimale Korngrößen	72
7.3	Aktivierungsmethoden	73
8.	Zusammenfassung	84
	Literaturverzeichnis	88

1. Einleitung

Wasserstoff ist in einer Reihe von Metallen in großen Mengen löslich. Metall und Wasserstoff bilden dabei eine Legierung (Metall - Wasserstoffsystem oder Metallhydrid).

Bei Metallen mit hoher Speicherkapazität besteht die Möglichkeit zur technischen Ausnutzung als Wasserstoffspeicher. Ein solcher Wasserstoffspeicher erscheint besonders für die Anwendung von Wasserstoff als neuem möglichen Energieträger von großem technischen Interesse /1-5/.

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß schon heute einige Metallhydride zur technischen Verwendung als Wasserstoffspeicher zur Verfügung stehen. Als besonders geeignet erwies sich z.B. die Legierung FeTi /6-8/, die im IFF der KFA Jülich seit einiger Zeit näher untersucht wird.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, Aktivierungsmethoden für Ferro - Titan - Legierungen zu finden und den dabei stattfindenden Hydrierungsprozeß zu untersuchen. Diese Arbeit soll damit auch zum Ausbau der theoretischen Vorstellungen beitragen, die eine verbesserte Voraussage ermöglichen bzw. Systematik in Bezug auf die Aktivierbarkeit und die Hydridbildung von Ferro - Titan - Legierungen wiedergeben soll.

Eine solche leistungsfähige Theorie würde die Suche nach der idealen Ferro - Titan - Legierung, je nach Verwendungszweck (Groß-, Kleinspeicher, techn. Einsatz, Aktivierungsmethode usw.), erheblich vereinfachen.

2. Wasserstoff und seine Speicherung zur technischen Verwendung als Energieträger

Wasserstoff ist ein wichtiger Energieträger für verschiedene Arten der Energieversorgung, so z.B. für die Brennstoffzelle, Gasturbine. Er besitzt gegenüber den fossilen Brennstoffen den herausragenden Vorteil, daß bei der Verbrennung mit Sauerstoff keine giftigen und keine klimaschädlichen Abgase entstehen, er also somit umweltfreundlich ist. Wasserstoff, als Sekundärenergie, muß mit relativ großem Aufwand aus z.B. Wasser oder Kohle gewonnen werden /9/, unter Verwendung primärer Energiequellen, in der Zukunft im wesentlichen nuklear, solar und geothermisch.

Ein Problembereich umfaßt dabei die Schwierigkeiten, die bei seiner Speicherung und seinem Transport auftreten. Der Wasserstoffeinsatz - z.B. im Kraftfahrzeug - verlangt eine Speicherung, die der des Benzins in Hinsicht auf Volumen, Masse, Energiedichte und Preis nahe kommt.

Es stehen allgemein drei interessante Speicherarten zur Verfügung /7/:

1. Druckbehälter (gasförmige Speicherung)
2. Kryospeicher (flüssige Speicherung)
3. Metallhydride (Lösung des Wasserstoffs in Metallen)

Diese drei Speicherarten sind im Hinblick auf ihre Energiedichten, sowohl massen - als auch volumenbezogen in Tabelle 1 miteinander verglichen, wobei für die technische Anwendung jeweils große Werte angestrebt werden.

Tabelle 1

	Speicherichte		Energiedichte	
	Gewichts-%	g/l	kJ/kg	kJ/l
H ₂ -gasförmig (100 bar)	100	7,2	$1,42 \cdot 10^5$	1022
H ₂ -flüssig	100	70	$1,42 \cdot 10^5$	9940
Metallhydrid z.B. FeTiH _{1,95}	1,75	96	$2,48 \cdot 10^3$	13600

Vom Volumen her betrachtet ist das Metallhydrid also der günstigste Speicher. Bezieht man die Energie auf die Masse, so muß man noch das Gewicht des Speichers mit berücksichtigen. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich der drei Speicherarten bezogen auf den Brennwert von 75,7l Benzin /2/.

Tabelle 2

	Volumen Tankinhalt/l	Masse Tankinhalt/kg	Masse Tank + Inhalt/kg
Benzin	75,7	53,1	68
H ₂ -gasförmig (138 bar)	1820	19,5	2090
H ₂ -flüssig	275	19,5	136
Metallhydrid (Mg ₂ Ni-H)	132	233	284

Bei der gasförmigen Speicherung sind der hohe Druck und das große Volumen und bei der flüssigen Speicherung der hohe Primärenergieaufwand zur Verflüssigung sowie Isolations- und Konstruktionsprobleme des kryogenen Tanks als Nachteile zu betrachten.

Bei Beschränkung auf die betrachteten Gesichtspunkte erweist sich das Metallhydrid als die günstigste Speicherart für Wasserstoff.

2.1 Der Metallwasserstoffspeicher

Je nach Art und Eigenschaft der Metallhydride unterscheidet man Über- oder Unterdruckspeicher mit exothermem oder endothermem Verhalten. Exotherm heißt eine Metall - Wasserstoffreaktion, wenn die Lösung des Wasserstoffs im Metall unter Wärmeenergieabgabe erfolgt; anderenfalls nennt man sie endotherm. Überdruckspeicher nennt man die Hydride, die schon bei tieferen Temperaturen einen Gleichgewichtsdruck größer als 1 bar aufweisen.

Zur Dehydrierung benötigt man beim exothermen Unterdruckspeicher eine aufwendigere Steuerungs- und Regelungstechnik und wesentlich höhere Temperaturen als beim exothermen Überdruckspeicher. Die entstehende Wärme beim Verbraucher kann beim exothermen Speicher zur weiteren Wasserstofffreisetzung verwendet werden. Weiterhin ist die lösliche Wasserstoffmenge bei exothermen Speichern i.a. wesentlich größer als bei endothermen, wie noch unter 3. "Das Metallwasserstoffsystem" näher ausgeführt wird.

Es ist daher selbstverständlich, daß der exotherme Überdruckspeicher den praktischen Vorzug erhält.

2.1.1 Arten der Hydride /1/

Die Hydride lassen sich unterteilen in salzartige (Ionenbdg.) z.B. NaH, metallische, z.B. PdH und Kovalente, z.B. AlH₃ (siehe Abb. 1).

Abb. 1: Periodensystem der Hydride

salzartig		metallisch										kovalent	
I A	II A											III B	IV B
LiH	(BeH ₂) _n ko- valent											Serie der Bor- Hydride	
NaH	MgH ₂											(AlH ₃) _n	Serie der Si- Hydride
		III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	I B	II B				
KH	CaH ₂	ScH ₂	TiH ₂	VH VH ₂	CrH CrH ₂	Mn -	Fe -	Co -	NiH	CuH	(ZnH ₂) _n	(GaH ₃) _n	Serie der Ge- Hydride
RbH	SrH ₂	YH ₂ YH ₃	ZrH ₂	NbH NbH ₂	Mo -	Tc -	Ru -	Rh -	PdH	Ag -	(CdH ₂) _n	(InH) _n (InH ₃) _n	SnH ₄ Sn ₂ H ₆
CsH	BaH ₂	Serie der seltenen Erd- hydride	HfH ₂	TaH	W -	Re -	Os -	Ir -	Pt -	Au -	Hg(H ₂) _n	(TlH) _n (TlH ₃) _n	PbH ₄

Serie der seltenen Erdhydride

LaH ₂₋₃	CeH ₂₋₃	PrH ₂₋₃	NdH ₂₋₃	Pm ?	SmH ₂ SmH ₃	EuH ₂	GdH ₂ GdH ₃	TbH ₂ TbH ₃	DyH ₂ DyH ₃	HoH ₂ HoH ₃
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	---------	--------------------------------------	------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

ErH ₂ ErH ₃	TmH ₂ TmH ₃	YbH ₂ YbH ₃	LuH ₂ LuH ₃	AcH ₂	ThH ₂ Th ₄ H ₁₅	PaH ₃	UH ₃	NpH ₂ NpH ₃	PuH ₂ PuH ₃	AmH ₂ AmH ₃
--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	------------------	---	------------------	-----------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

2.1.2 Eigenschaften der Hydride

Zur Beurteilung der Hydride im Hinblick auf Wasserstoffspeicherung sind folgende Eigenschaften besonders wichtig:

- spezifische Wasserstoffspeicherdichte
- Bildungswärme
- Temperatur - Druck - Verhalten
- Kinetik des Wasserstoffumsatzes
- Wärmeleitfähigkeit
- Sicherheit
- Lebensdauer des Speichermaterials und Kosten

spezifische Wasserstoffspeicherdichte /1/

Die spez. Speicherdichte ist das Verhältnis von Wasserstoffmasse zu Speichermetallmasse. Ein guter Speicher soll eine hohe spez. Speicherdichte haben. Die Wasserstoffmenge soll also groß sein bei geringer Masse und geringem Volumen des Speichermetalls.

Bildungswärme (Bindungsenergie) /1/

Die Bildungswärme ist die bei der Hydrierung freiwerdende Wärmeenergie. Diese ist bei exothermen Hydriden positiv und ist dem Betrage nach die zur Dehydrierung aufzuwendende Energie. Ein geringer Wärmeumsatz ist meist erwünscht, wenn Brennwasserstoff gespeichert werden soll, ein großer Wärmeumsatz ist erwünscht für die Wärmespeicherung. Bei der Verwendung im Kraftfahrzeug sollte der optimale Speicher eine möglichst niedrige Bildungswärme besitzen.

Temperatur - Druck - Verhalten

Im Interesse einer einfachen Technologie sollte ein guter Speicher für Kraftfahrzeuge bei tiefen Temperaturen (-20°C) einen Gleichgewichtsdruck größer als 1 bar besitzen und bei höheren Temperaturen (100°C) sollte dieser nicht größer sein als 50 bar.

Kinetik des Wasserstoffumsatzes

Die Kinetik des Wasserstoffumsatzes hängt von zwei Faktoren ab, von der Permeation, also von der Eindringfähigkeit des Wasserstoffs in Metallgitter und von der Diffusion im Metallgitter. Maßgebend für die Permeation ist die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls. Oxidschichten oder andere Verunreinigungen verhindern bzw. erschweren die Permeation. Die Diffusion des Wasserstoffs ist eine spezifische Materialeigenschaft und ist von Metall zu Metall verschieden.

Wärmeleitfähigkeit /1/

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und -abgabe wird wesentlich von der Wärmeabfuhr mitbestimmt. Aus diesem Grunde sollte die Wärmeleitfähigkeit möglichst groß sein. Sie ist u.a. abhängig vom Wasserstoffgehalt. So beträgt sie z.B. beim reinen Mg 171,3 W/m·K und beim MgH_2 1,4 W/m·K, beim FeTiH_2 1,2 - 1,7 W/m·K (massives Material).

Sicherheitsaspekte

Bei exothermen Metallwasserstoffspeichern wird zur Dehydrierung Wärmeenergie benötigt, d.h. unbeabsichtigte Wasserstoffabgabe führt zu einer Abkühlung des Speichers und damit zur Verringerung des Wasserstoffdrucks und -freisetzung. Es tritt somit eine Selbststabilisierung in Kraft.

Die Speicherbehälter werden aus kosten - konstruktionstechnischen Gründen nur bis 100 bar ausgelegt /1/. Man geht davon aus, wenn das Speichermaterial bis 100°C einen Druck von 50 bar hat, daß es nur unter Einwirkung von extremer Hitze, wie sie höchstens in sehr ungünstig verlaufenden Unglücken auftreten kann, einen Druck von 100 bar überschreitet.

Lebensdauer und Kosten

Die Lebensdauer des Speichermaterials ist praktisch unbegrenzt. Die Kosten sind abhängig vom Vorkommen und den Herstellungs - und Verarbeitungsmöglichkeiten der Metalle.

Tabelle 3: Wasserstoffspeicherung in Hydriden /1/

	TiFeH_2	TiNiH	$\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$	LaNi_5H_7	MgH_2	Mg_2NiH	AlH_3
Wasserstoff- speicherichte $\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Metall}}}$ in%	1,75-2,0	1,0	1,6	1,5	7,6	3,3	10
Bindungsenergie $\frac{\text{kJ}}{\text{mol H}_2}$	- 20 bis - 30	- 40	- 40	- 30	- 75	- 60	\pm 20
Gleichgewichtsdruck zwischen 20 °C und 100 °C in bar	5 - 50	bis 1	bis 1	2 - 40	unter 1	unter 1	10
Vorkommen der Metalle	sehr häufig	häufig	häufig	selten	häufig	häufig	häufig
Hydrierung der Legierungen	leicht	leicht	leicht	leicht	schwer	leicht	schwer
Äquivalent zum Brennwert von 65 l Benzin in kg	1000	2000	1200	1300	240	550	180
Sicherheitsaspekte	selbst- stab.	selbst- stab.	selbst- stab.	selbst- stab.	Brand- gefahr	selbst- stab.	Brand- gefahr

2.2 Der ideale Metallwasserstoffspeicher für Kraftfahrzeuge /1/

Die im vorigen Kapitel 2.1.2 zur Charakterisierung eines Metallwasserstoffspeichermaterials aufgeführten Eigenschaften sollten bei einem idealen Metallwasserstoffspeicher wie folgt sein:

- hohe spezifische Wasserstoffspeicherdichte:
Massegehalt bei 5 - 10%
- niedrige Speichermaterialdichte, $< 5 \text{ g/cm}^3$
und kleines Volumen der Hydride
- niedrige Bildungswärme $< | - 40 \text{ kJ/mol H}_2 |$
- rasche Kinetik des Wasserstoffumsatzes
- günstiges Temperaturdruckverhalten im Bereich
zwischen -30°C und $+100^\circ\text{C}$:

H ₂ -Gleichgewichtsdruck in bar	Temperatur in °C
1,2 - 2	-30
10 - 15	90 - 100
100	200 - 300

- hohe Wärmeleitfähigkeit
0,1 bis 1 mal dem Wärmeleitwert des Kupfers
(120 - 1200 kJ/m·h·K)
- Sicherheit im Gebrauch und in Unfallsituationen
- niedrige Materialkosten
- unbegrenzte Lebensdauer

Diese Eigenschaften wurden bisher nur von wenigen Metallhydriden und dann auch nur teilweise erfüllt. Eines der daraufhin günstigsten Materialien ist das System Eisen - Titan - Wasserstoff, obwohl es in Bezug auf die Wasserstoffspeicherdichte mit einem Massegehalt an Wasserstoff von 2% relativ ungünstig ist. Die anderen Eigenschaften werden aber gut erfüllt.

3. Das Metallwasserstoffsystem

Obwohl Metallwasserstoffreaktionen seit über hundert Jahren untersucht werden, sind bei metallischen Verbindungen noch keine befriedigenden Voraussagen in Bezug auf ihr Wasserstoffverhalten möglich, so daß man weitgehend auf experimentelle Untersuchungen angewiesen ist.

Grundlage dieser Untersuchungen ist die Löslichkeit des Wasserstoffs in Metallen. Setzt man z.B. das Metall Niob oder die Metallegierung Eisen - Titan einer Wasserstoffatmosphäre aus, so dringt Wasserstoff in das Metallgitter ein. Die Lösung des Wasserstoffs in Metallen vollzieht sich über einen Diffusionsvorgang /10/.

Einige experimentelle Befunde bezüglich dieses Lösungsvorganges:

1. Der Wasserstoff wird nicht molekular sondern atomar gelöst. Das H_2 -Molekül dissoziiert also beim Lösungsvorgang.
2. Die Wasserstoffatome sitzen nicht auf regulären Gitterplätzen, sondern lagern sich auf Zwischengitterplätzen an (siehe Abb. 2). Man muß sich also vorstellen, daß die Wasserstoffatome in diesem vom Metall aufgespannten Gitter der Zwischengitterplätze statistisch verteilt ihre Plätze einnehmen.
3. Die Wasserstoffatome sitzen nicht auf ihren jeweiligen Plätzen fest, sondern führen z.B. beim Niob bei Zimmertemperatur etwa 10^{11} Platzwechsel pro Sekunde durch. Diese Beweglichkeit ist sogar noch größer als die der Wasserstoffmoleküle im Wasser. Der Wasserstoff verhält sich also im Metall nicht wie ein fester Legierungsbestandteil, sondern mehr wie ein Gas in einem Raume, der vom Metallgitter aufgespannt wird, weshalb man auch vom Gittergas spricht.

Die gelöste Wasserstoffmenge ist vom Druck der Wasserstoffatmosphäre abhängig. Mit zunehmendem Druck steigt die Konzentration der Legierung an.

Die Konzentration c (Anzahl der Wasserstoffatome pro Metallatome) läßt sich für kleine Konzentrationen wie folgt darstellen /10/:

$$c = K(T) \cdot \sqrt{p} \cdot \exp(d_{\alpha} - 1/2 \cdot d_g) / k \cdot T$$

K ist eine nur temperaturabhängige Konstante, p der Gleichgewichtsdruck der Wasserstoffatmosphäre. d_g ist die Dissoziationsenergie, für H_2 gleich 4,46 eV. d_{α} ist die beim Eindringen eines Wasserstoffatoms in das Metall freiwerdende Energie.

Die Temperaturabhängigkeit und absolute Größe der Löslichkeit ist wesentlich durch die Differenz $d_{\alpha} - 1/2 d_g$ bestimmt. Für $2 \cdot d_{\alpha} > d_g$ ist die Reaktion exotherm, d.h. wenn bei der Lösung zweier Wasserstoffatome mehr Energie gewonnen wird, als für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls aufgewendet werden muß, ist die Löslichkeit groß und steigt mit fallender Temperatur noch weiter an. Diese Eigenschaften besitzen z.B. die Metalle:

La, Ce, Ti, Nb, V, Ta, Pd

Für $2 \cdot d_{\alpha} < d_g$, d.h., wenn bei der Lösung Energie aufgewendet werden muß, ist die Löslichkeit klein und sinkt mit fallender Temperatur noch mehr. Endotherm lösende Metalle sind z.B.:

Al, Mg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt

Abb. 2: Mögliche Zwischengitterplätze der Wasserstoffatome in einem krz - Gitter:

a) Oktaederlage

b) Tetraederlage

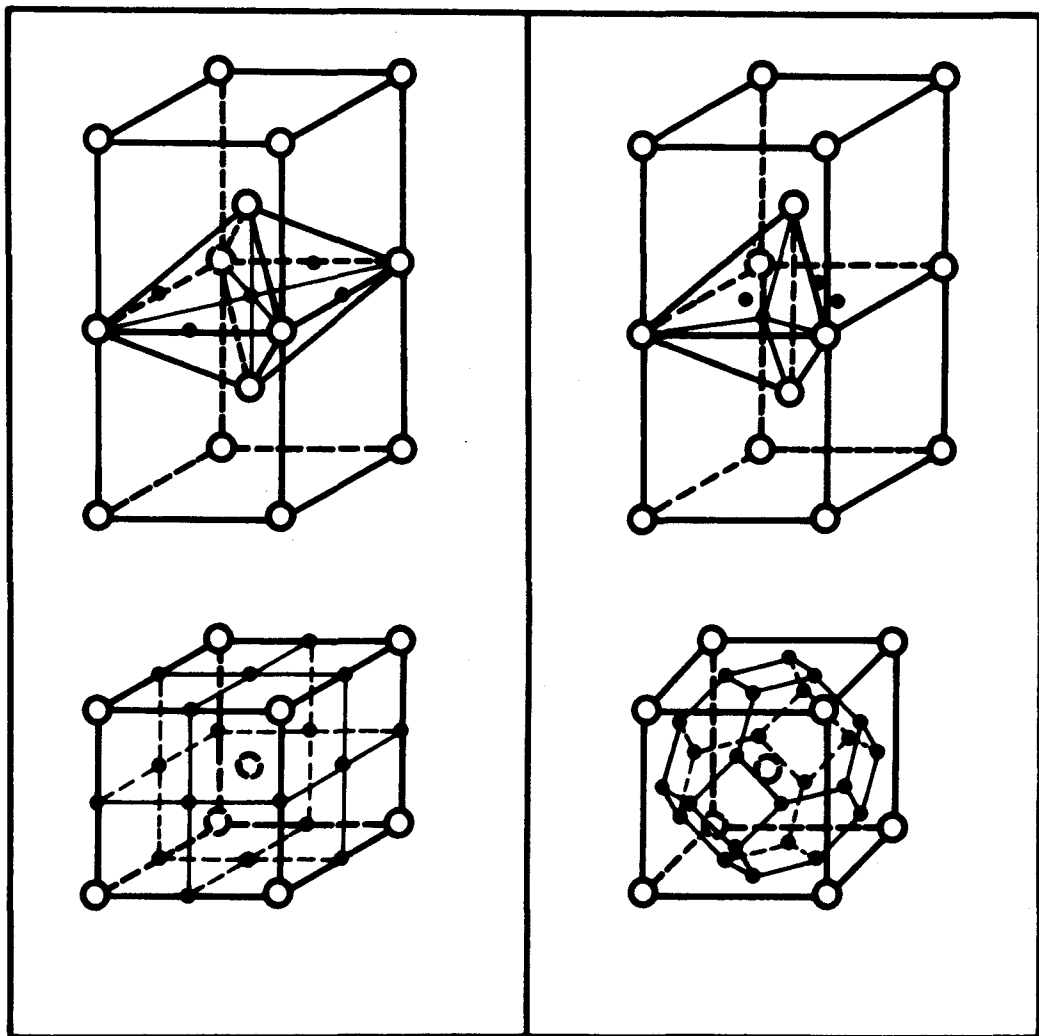
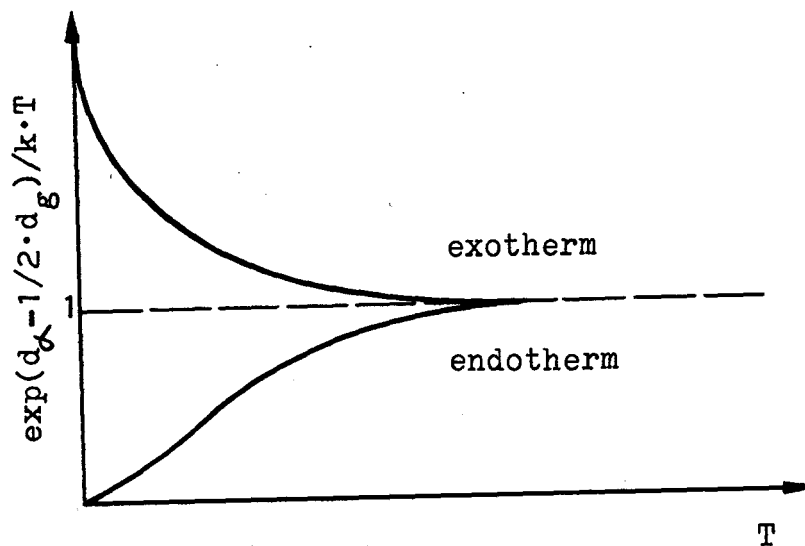
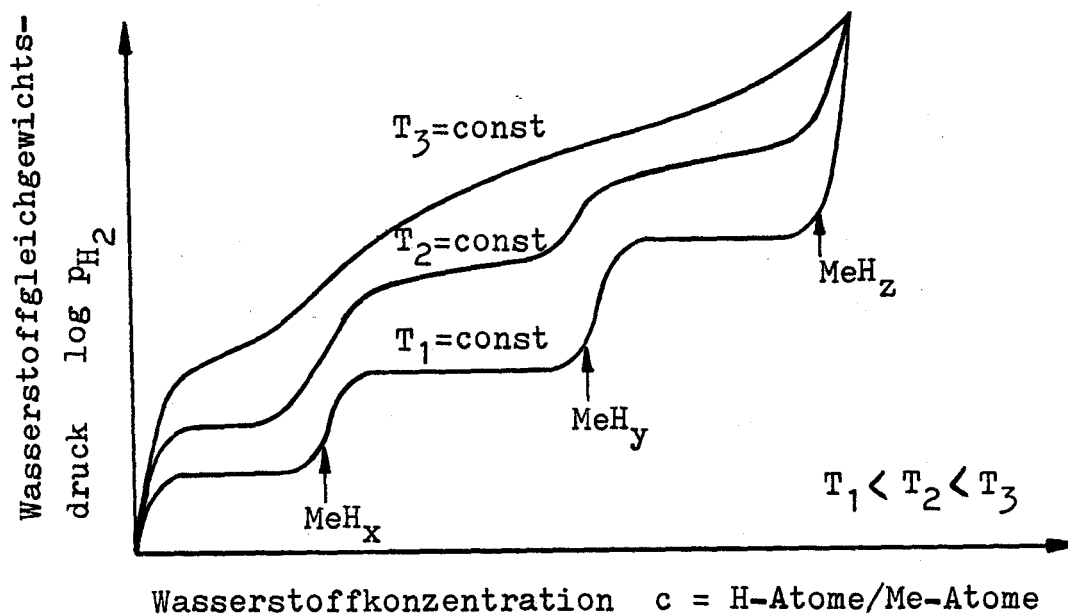


Abb. 3: Löslichkeit von exotherm und endotherm lösenden Metallen



Das Zustandsdiagramm exothermer Metallwasserstoffsysteme läßt sich anhand von Konzentrations - Druck - Isothermen bestimmen /1/.

Abb. 4: Konzentrations - Druck - Isothermen



Die Abb. 4 zeigt einen für diese Isothermen charakteristischen Kurvenverlauf. Aus den Isothermen ist zu ersehen, bei welcher Temperatur welcher Wasserstoffgleichgewichtsdruck vorhanden sein muß, um eine bestimmte Konzentration zu erhalten.

Die Druckplateaus in Isothermen zeigen Zweiphasengebiete an. Anfang und Ende der Druckplateaus, also die Knicke der Isothermen stellen Phasengrenzen dar und die Druckplateaus die dazwischen liegenden Mischphasen.

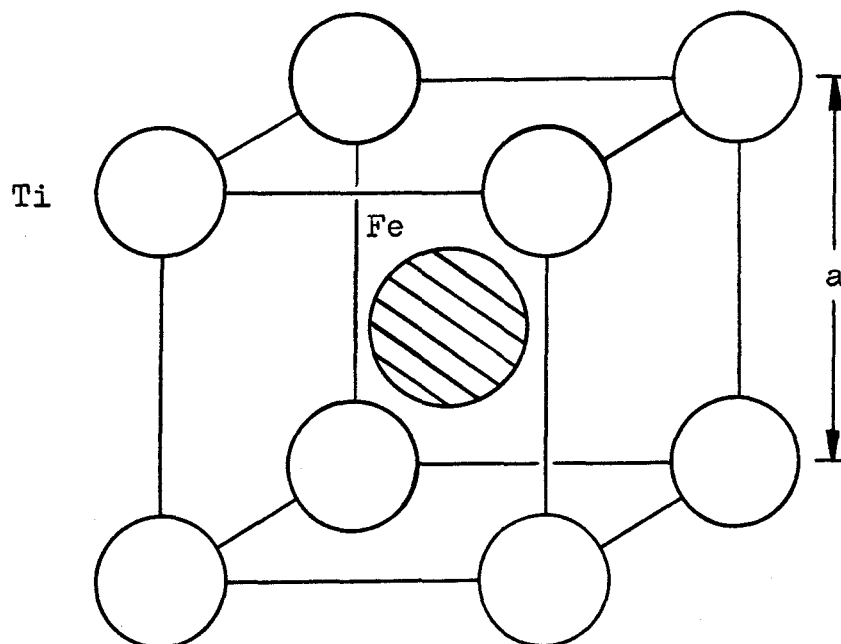
3.1 Das Titan - Eisen - Wasserstoff - System

Viele Metalle haben eine hohe Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff (vergl. Abb. 1). Besonders interessant ist die Verwendung von Ti mit einer verhältnismäßig hohen Wasserstoffaufnahmefähigkeit von bis zu 200 At - % /11/, was einer Wasserstoffspeicherdichte von 4,2 % (vergl. Tab. 3) entspricht. Vorteilhaft ist auch seine relativ geringe Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$. Nachteilig ist dagegen, daß Titan den Wasserstoff im Unterdruckbereich löst und eine hohe Zersetzungstemperatur von über 400°C /11/ zur Erzeugung des Wasserstoffs bei nennenswertem Druck benötigt wird.

Durch Zulegierung anderer Metalle, z.B. Fe, wird diese Temperatur erniedrigt und eine Wasserstoffspeicherung im Überdruckbereich erreicht /6 - 8/.

Im System Titan - Eisen existieren die drei intermetallischen Phasen Ti_2Fe , TiFe , und TiFe_2 /12/. Die Phase, die für die Speicherung von Wasserstoff interessant ist, ist die vollständig geordnete Phase TiFe mit CsCl - Struktur (siehe Abb. 5) und einem Gitterparameter $a = 2,976 \text{ \AA}$ /13,14/.

Abb. 5: Modell der CsCl - Struktur der intermetallischen Verbindung TiFe



Der Existenzbereich der Phase liegt zwischen 49,5 und 52,5 At - % Ti /15/, ist also sehr schmal. TiFe wurde von Wiswall und Mitarbeitern hinsichtlich der Wasserstoffsorption untersucht /3,6,7/.

Die Hydride der FeTi - Legierungen zeigen je nach H - Gehalt verschiedene Verhaltensweisen. Aus Abb. 6 sieht man, daß bei einem H/Me - Verhältnis zwischen 0,05 - 0,5 (d.h. von $\text{FeTiH}_{0,1}$ bis $\text{FeTiH}_{1,0}$) der Wasserstoffdruck konstant ist, während er zwischen 0,5 und 1 (d.h. bis $\text{FeTiH}_{2,0}$) auch eine Funktion des Wasserstoffgehaltes ist. Das FeTi - Wasserstoffsystem zeigt auch einen Hysterese - Effekt, d.h., die Wasserstoffgleichgewichtsdrücke liegen bei der Desorption niedriger als bei der Absorption (siehe Abb. 6).

Die Druck - Konzentrations - Isothermen zwischen 0°C und 70°C (siehe Abb. 7) liefern den Beweis für die Existenz zweier Phasen der Zusammensetzung TiFeH und TiFeH_2 (vergl. Abb. 4)

Beide Hydride werden exotherm gebildet. Die Bindungsenergien betragen -31 kJ/mol H_2 (TiFeH) bzw. -34 kJ/mol H_2 (TiFeH_2) /6/. Die Eisen - Titan - Hydride stellen daher chemisch relativ instabile Verbindungen dar.

3.1.1 Die Diffusion - bestimmende Größe der Kinetik des Wasserstoffumsatzes bei FeTi - Hydriden

Für die technische Nutzung ist eine rasche Wasserstoffaufnahme bzw. - abgabe nötig. Die Dauer hängt davon ab, wie schnell der Wasserstoff von der Oberfläche des Kristalls aus ins Innere einzudringen vermag. Ist die Diffusion im Vergleich zu anderen Prozessen, z.B. an der Probenoberfläche (Permeation), langsam, kann sie der ratenbestimmende Prozeß sein.

Ein Maß für die Schnelligkeit des Wasserstofftransports ist der Diffusionskoeffizient D . Er bestimmt die Größe des Wasserstoffstroms j (Nettozahl der H - Atome, die pro Sekunde durch einen Quadratzentimeter Fläche quer zur x - Richtung fließen),

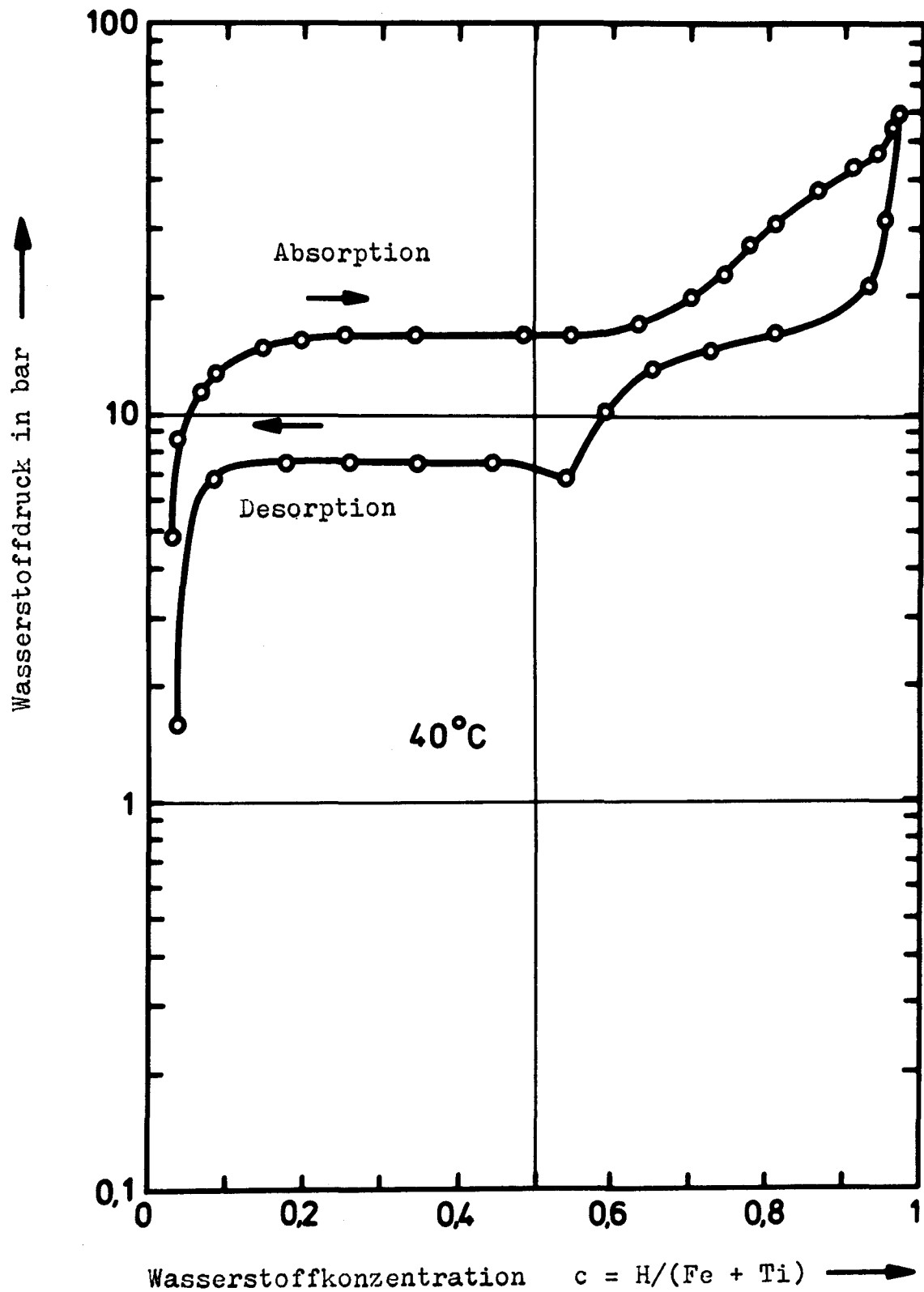


Abb. 6: Absorptions - und Desorptionsisothermen für das FeTi - Wasserstoffsystm bei 40°C /6/

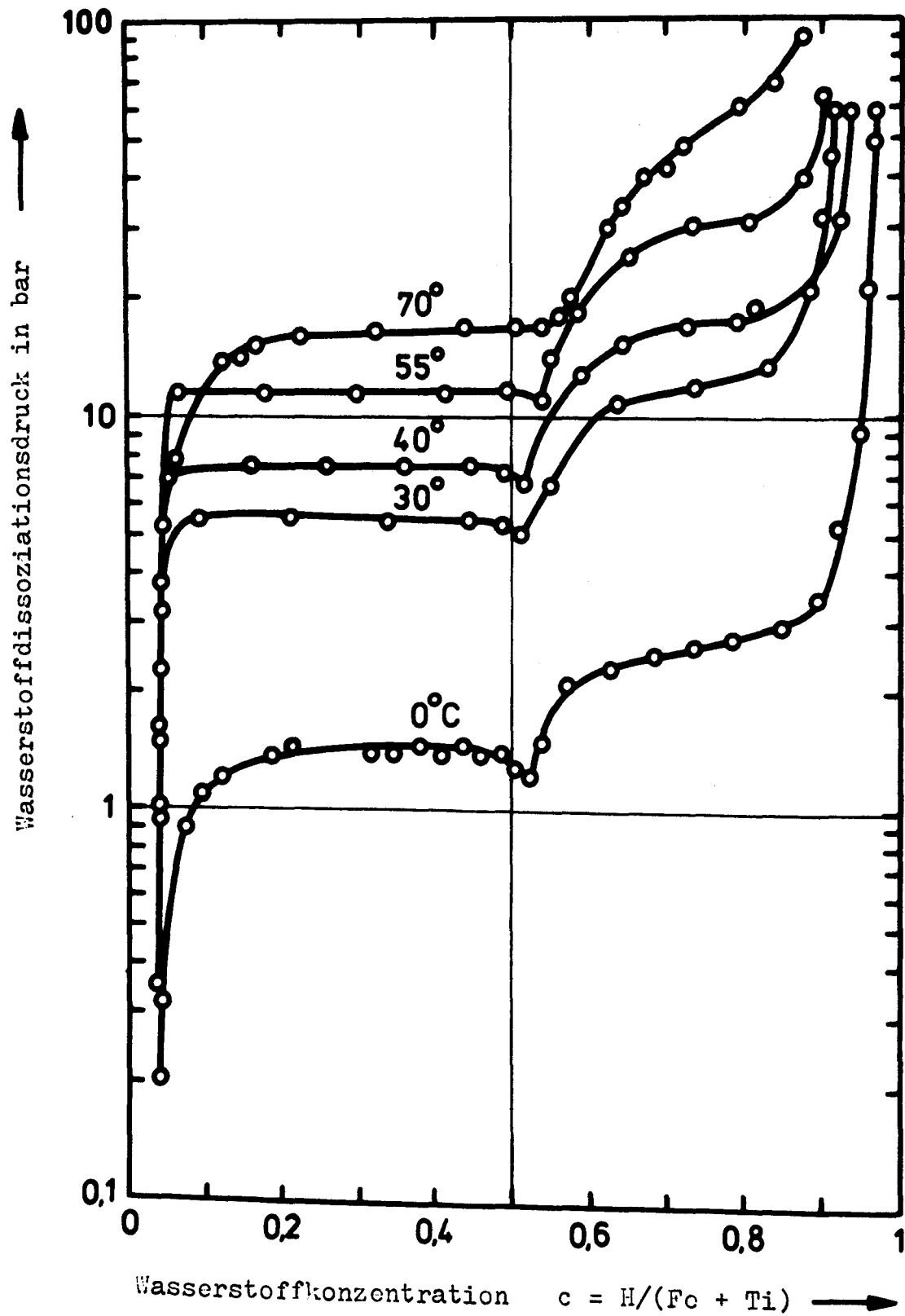


Abb. 7: Druck - Konzentrations - Isothermen für das FeTi - Wasserstoffsyst. /6,7/

der im Bereich eines Konzentrationsgefälles $\Delta c/\Delta x$ in Richtung x fließt:

$$j = - D (\Delta c/\Delta x) V_0 \quad /4/$$

V_0 ist dabei das Volumen pro Atom im Kristall. Der Diffusionskoeffizient ist verknüpft mit der Geschwindigkeit, mit der Wasserstoffatome ihren Platz wechseln. Die Platzwechselhäufigkeit erhöht sich mit steigender Temperatur. Für thermisch induzierte Sprungprozesse der Wasserstoffatome läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch ein Arrhenius - Gesetz beschreiben:

$$D = D_0 \cdot \exp (- E_A/k \cdot T) \quad /16/$$

wobei D_0 eine Konstante und E_A die Aktivierungsenergie ist, die nötig ist, damit das Atom seinen Platz verlassen kann.

Messungen von Lebsaft (quasielastische Neutronenstreuung, QNS) /16/ ergaben für den Vorfaktor D_0 und die Aktivierungsenergie E_A :

$$D_0 = (7,2 \pm 3,6) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E_A = 500 \pm 50 \text{ meV}$$

für FeTiH_1 im Temperaturbereich $633 \text{ K} \leq T \leq 759 \text{ K}$.

Nach dem Arrhenius - Gesetz ergibt sich daraus bei

$$T = 300 \text{ K} : \quad D = 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$T = 350 \text{ K} : \quad D = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$T = 400 \text{ K} : \quad D = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Messungen von Arnold (Widerstandsmessung) /17/ ergaben:

$$D_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E_A = 280 \text{ meV}$$

für $\text{FeTiH}_{0,04}$ im Temperaturbereich $473 \text{ K} \leq T \leq 523 \text{ K}$.

Nach dem Arrhenius - Gesetz folgt hieraus bei:

$$T = 300 \text{ K} : \quad D = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$T = 350 \text{ K} : \quad D = 7,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$T = 400 \text{ K} : \quad D = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nach diesen Messungen scheint D_0 konzentrationsunabhängig zu sein. E_A hingegen variiert stark. Lebsanft schlägt vor /16/, daß es z.B. daran liegen könnte, daß die Widerstandsmessung noch im Bereich der Lösungsphase erfolgte, während die QNS - Messung in einer geordneten hochbeladenen Phase erfolgte und man in einem solchen Fall sowieso in einer geordneten Phase eine langsamere Diffusion, d.h., eine höhere Aktivierungsenergie, erwarten würde. Beim Nb - H - System z.B. sind Unterschiede im Diffusionskoeffizienten von zwei Größenordnungen beobachtet worden /18/. Lebsanft /16/ führt die Abweichungen ferner darauf zurück, daß die Messungen in verschiedenen Temperaturbereichen durchgeführt worden sind, so daß z.B. auch nicht ein einheitliches Arrhenius - Gesetz gelten muß, sondern in den verschiedenen Temperaturbereichen verschiedene Aktivierungsenergien denkbar sind.

Die Diffusionskonstante läßt sich auch nach folgender Beziehung abschätzen:

$$D \cdot t / a^2 \leq 0,4 \rightarrow D \leq a^2 \cdot t^{-1} \cdot 0,4$$

wobei a der Diffusionsweg ist und t die Zeit, in der das Wasserstoffatom den Weg a zurückgelegt hat.

Eigene Untersuchungen ergaben dabei für t bis zur Bildung des Hydrids FeTiH_1 : $t = 900 \text{ s}$ bei einer mittleren Temperatur von ca. 400 K und bis zur Bildung des Hydrids $\text{FeTiH}_{1,6}$: $t = 10800 \text{ s}$ bei einer mittleren Temperatur von ca. 350 K (siehe 5.2.4, Abb.22).

Der Diffusionsweg a liegt in der Größenordnung von $15 \cdot 10^{-6}$ m (siehe 6.4.2 Abb. 35).

Daraus folgt:

$$1. D \leq 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad t = 900 \text{ s}, \quad a = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ T = 400 \text{ K}$$

$$2. D \leq 8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad t = 10800 \text{ s}, \quad a = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \\ T = 350 \text{ K}$$

Diese bis zur Bildung von FeTiH_1 , bzw. $\text{FeTiH}_{1,6}$ errechneten mittleren Diffusionskoeffizienten stimmen recht gut mit den aus Messungen von Lebsanft errechneten Diffusionskoeffizienten für $T = 400 \text{ K}$ und $T = 350 \text{ K}$ überein. Dies läßt darauf schließen (D_0 als Konstante ausgenommen), daß die Aktivierungsenergien nicht, bzw. nicht wesentlich, in verschiedenen Temperaturbereichen variieren, wie Lebsanft es u.a. angenommen hat /16/.

Die Vermutung von Lebsanft aber, daß in einer hochbeladenen geordneten Phase, wie es bei den Hydriden FeTiH_1 und $\text{FeTiH}_{1,6}$ der Fall ist, eine langsamere Diffusion, d.h., eine höhere Aktivierungsenergie, nötig ist, als im Bereich der ungeordneten Lösungsphase ($\text{FeTiH}_{\leq 0,1}$) scheint hiermit bestätigt zu sein. Obwohl doch ein großer Unterschied im Wasserstoffgehalt zwischen beiden Hydriden besteht, FeTiH_1 hat 50 At - % und $\text{FeTiH}_{1,6}$ hat 80 At - % Wasserstoff gelöst, so bestehen doch beide Hydride aus geordneten Phasen /4/ im Gegensatz zur ungeordneten Lösungsphase des $\text{FeTiH}_{\leq 0,1}$.

Trotz der großen Differenzen in den Ergebnissen verschiedener Untersuchungen steht doch fest, daß die Diffusion von Wasserstoff in FeTi sehr langsam im Vergleich zu z.B. Niob ($D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bei $T = 300 \text{ K}$) ist /19/. Trotzdem läßt sich FeTi erstaunlich schnell hydrieren. Dies ist im wesentlichen auf den starken Spröbruch während des Hydrierens zurückzuführen, der eine Verkürzung der Diffusionswege zur Folge hat (siehe 6.4.2, Abb. 27 - 36) /20, 21/.

Außerdem hat dies eine starke Vermehrung aktiver Oberflächen zur Folge. Der Spröddbruch nimmt von Hydrierungs - zu Hydrierungszyklus zu, bis er einem Endwert zustrebt /8,22/. Die Anzahl der Hydrierungszyklen (vergl. 4.) bis zu diesem Endwert sind abhängig von den Verunreinigungen in der Ferro - Titan - Legierung (siehe 5. und 6.). Der Diffusionsweg $a = 15 \cdot 10^{-6}$ m stammt von einer Ferro - Titan - Probe, die nur zweimal hydriert wurde. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß der Spröddbruch durch wiederholtes Hydrieren so stark ist, so daß die Diffusionswege so kurz werden, daß die gesamte maximal mögliche Wasserstoffaufnahme (90 - 95 At-%, je nach Ferro - Titan - Legierung, siehe 6.3, Tab. 8) in ca. 30 min /8/ erfolgt. Diese Zeiten sind bei besserer Wärmeabfuhr (exothermer Prozeß) noch zu verbessern, d.h., die Diffusionswege sind noch kürzer als anhand der 30 min Hydrierungszeit anzunehmen ist.

4. Problemstellung

Metalle nehmen im allgemeinen ohne Vorbehandlung keinen, bzw. nur wenig Wasserstoff auf, selbst in den Fällen, bei denen die thermodynamische Löslichkeit sehr hoch ist. Um nun die Wasserstoffaufnahme in den Fällen zu ermöglichen und zu verbessern, in denen dies erwünscht ist, ist eine spezielle Behandlung der Metalle oder Metallegierungen notwendig. Diese Behandlung nennt man Aktivierung. Besondere Bedeutung hat die Aktivierung beim technischen Einsatz von Metallhydriden für die kompakte und sichere Speicherung von Wasserstoff.

Bisher stand nur eine Aktivierungsmethode zur Verfügung. Bei dieser bisher angewandten Methode wurde das Ferro - Titan - Granulat samt Behälter, unter Vakuum, in einem Ofen bei ca. 350°C mehrere Stunden lang ausgeheizt. Durch das Ausheizen und Evakuieren sollten an der Metalloberfläche adsorbierte Gase entfernt werden. Anschließend wurde bei gleicher Temperatur reiner Wasserstoff bis zu einem Druck von etwa 20 bar aus einer Druckgasflasche zugelassen. Dieser Zustand wurde mehrere Stunden (4 - 8 h) aufrechterhalten. Das Ferro - Titan wurde anschließend, nachdem der Wasserstoff durch Evakuieren entfernt worden war, durch Wasserkühlung über im Behälter befindliche Wärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Erreichen der Raumtemperatur schlossen sich sofort einige kurze Begasungs- und Entgasungszyklen (jeweils ca. 3 - 5 min) an.

Das Ferro - Titan war nach einem solchen Aktivierungszyklus in der Regel noch nicht vollständig aktiv, so daß der gesamte Aktivierungszyklus, wieder beginnend mit dem Aufheizen auf 350°C und unter 20 bar Wasserstoffatmosphäre, mehrmals wiederholt werden mußte.

Je nach Zusammensetzung der Ferro - Titan - Charge benötigte man bis zur vollständigen Aktivierung, d.h., einer möglichen Wasserstoffaufnahme von ca. 90 - 95 At-%, mehrere Tage, bis zu einer Woche.

Dieser Prozeß war sehr umständlich, führte nicht immer zum Erfolg, konnte bei Großbehältern für die Wasserstoffspeicherung überhaupt nicht verwendet werden.

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Effekte bei der Aktivierung von Ferro - Titan näher zu untersuchen und bessere und - vor allen Dingen - schnellere Aktivierungsmethoden als die bisher angewandten zu finden.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1 Aufbau und Meßanordnung der Versuchsanordnung

Abb. 8a: Aufbau der Versuchsanordnung

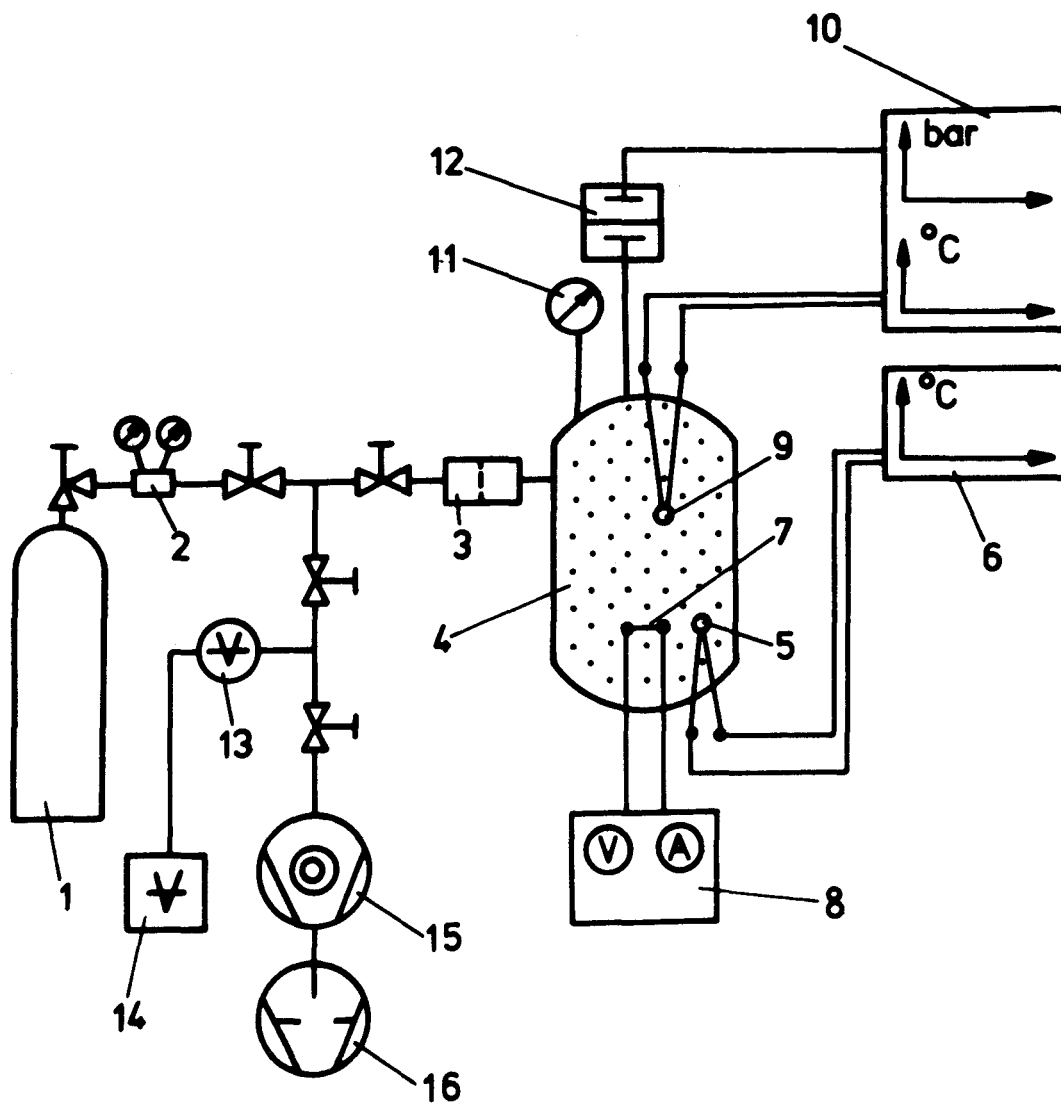
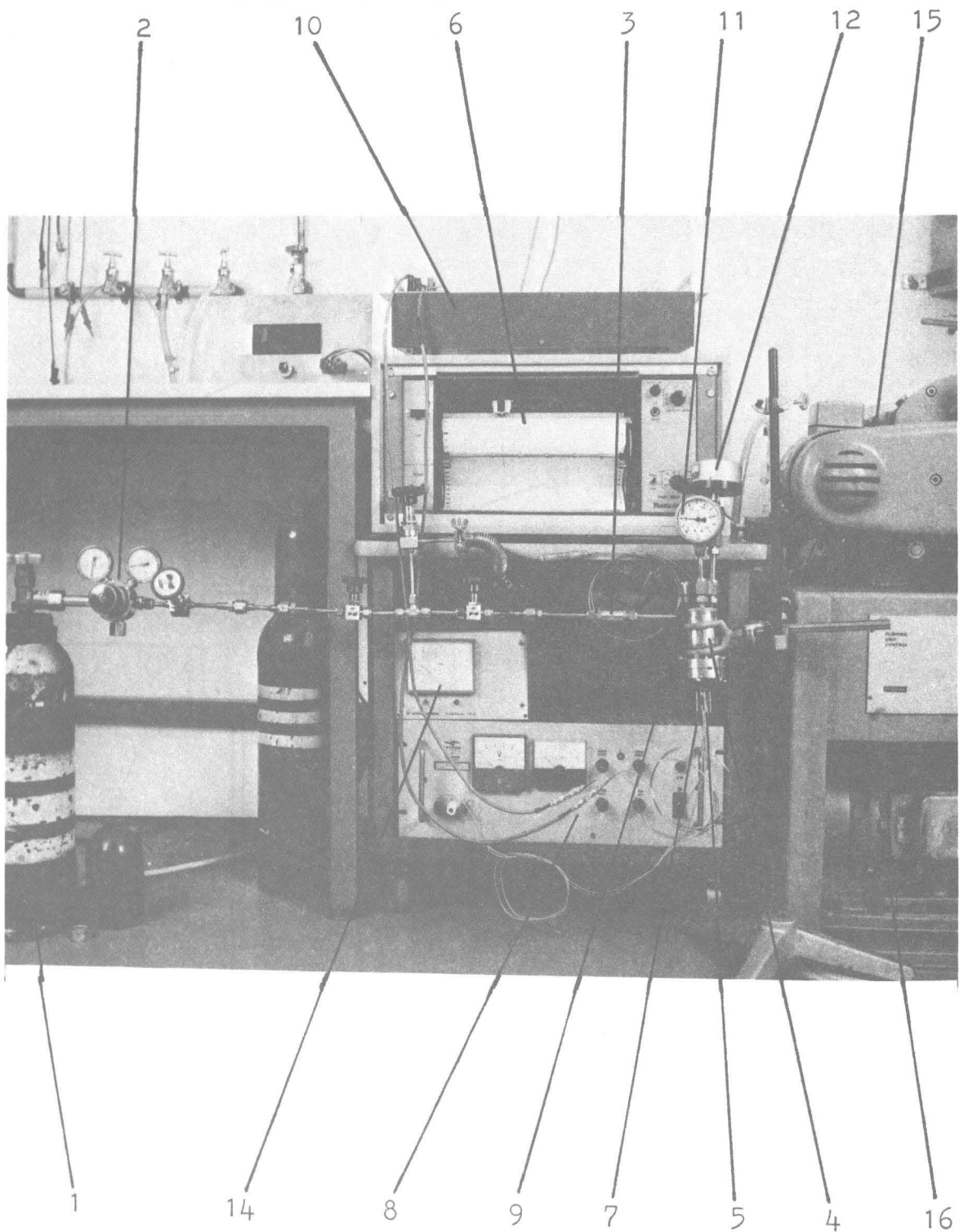


Abb. 8b: Versuchsanordnung



- 1 = Wasserstoffflasche
- 2 = Druckminderer mit Manometer für Flaschendruck u. Vordruck
- 3 = Filter
- 4 = Edelstahlbehälter (Probenvolumen; Leervolumen: 0,14 l)
mit Ferro - Titan (ca. 0,5 kg) gefüllt
- 5 = Thermoelement (NiCrNi)
- 6 = Schreiber
- 7 = Heizpunkt aus Platin - Draht
- 8 = Netzgerät (0 - 10 V, 0 - 100 A)
- 9 = Thermoelement (NiCrNi)
- 10 = Zweilinien - Schreiber
- 11 = Federmanometer; Klasse 2,0; Meßbereich 0 - 100 bar
- 12 = Druckmeßzelle; Klasse 1,0; Meßbereich 0 - 200 bar
- 13 = Penning - Vakuummeter, Meßbereich 10^{-2} - 10^{-7} mbar
- 14 = Betriebs - und Anzeigegerät für Vakuummeter
- 15 = Turbomolekularpumpe
- 16 = Drehschieberpumpe

Die in Abb. 8a,b dargestellte Anlage erlaubt die Messung von Druck und Temperatur während der Aktivierung , bzw. Hydrierung von Ferro - Titan.

Zur Aktivierung, bzw. Hydrierung wurde Wasserstoff aus der Wasserstoffflasche entnommen. Die Entgasung oder Dehydrierung erfolgt über die angeschlossenen Vakuumpumpen. Das Endvakuum der Apparatur beträgt bei Raumtemperatur 10^{-6} mbar. Die Leckrate beträgt 10^{-7} mbar \cdot l \cdot s $^{-1}$.

5.2 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Zur Untersuchung standen fünf Ferro - Titan - Chargen mit unterschiedlicher Zusammensetzung zur Verfügung.

5.2.1 Aktivierung durch Wasserstoffbegasung bei Raumtemperatur

Zwei der zur Verfügung stehenden Ferro - Titan - Chargen nahmen schon bei Raumtemperatur ohne eigentliche Aktivierung Wasserstoff auf. Ihre genaue Zusammensetzung war folgende:

Tabelle 4:

		Ti	Fe	Mn	O ₂	C	Al
Charge 1 (GfE vom 29.4.77)	Gew.-%	49,8	47,1	2,0	0,4	0,018	0,5
	At.-%	53,6	43,0	1,8	0,6	0,040	0,8
Charge 2 (GfE vom 6.4.79)	Gew.-%	49,1	47,8	2,03	0,5	0,028	0,33
	At.-%	52,9	43,6	1,83	0,75	0,062	0,53

Wie aus der Zusammenstellung zu ersehen ist, lag der Titan-gehalt bei beiden Chargen ca. 10 At.-% über dem Eisengehalt. Der hohe Sauerstoff - und Aluminiumanteil ergibt sich aus diesem Schmelzverfahren. Die Legierungen sind im Spinell - Tiegel (Al_2O_3 - MgO) unter Argonatmosphäre (ca. 100 mbar) erschmolzen worden.

Die Aktivierung ließ sich wie folgt durchführen:

Der Problembehälter, der mit Charge 1 gefüllt war, wurde ca. 15 h lang evakuiert. Das Vakuum betrug 10^{-6} mbar. Anschließend wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar zugelassen.

Ca 3 h lang (siehe Abb. 9) nahm das Ferro - Titan keinen Wasserstoff auf. Dann erfolgte plötzlich eine Wasserstoffaufnahme bei gleichzeitig großem Temperaturanstieg (exotherme Reaktion) im Behälter. Die Wasserstoffaufnahme, d.h., der gesamte Aktivierungsprozeß verlief über ca. 15 h.

Durch Ausheizen unter Vakuum bei ca. 120°C - 140°C bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar (ca. 5 h), erfolgte die Wasserstoffaufnahme, bei der wieder auf Raumtemperatur abgekühlten Charge 1 sofort nach Einlassen des Wasserstoffs (siehe Abb. 9).

Charge 2 wurde ebenfalls unter gleichen Bedingungen wie Charge 1 ausgeheizt. Auch hier erfolgte die Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur sofort nach dem Einlassen (siehe Abb. 9) mit gleichzeitig großem Temperaturanstieg.

Bei Charge 1 betrug der Wasserstoffgehalt in beiden Fällen (94 ± 3) At.-%, bei Charge 2 (92 ± 3) At.-%.

5.2.2 Aktivierung durch Wasserstoffbegasung bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur

Alle anderen Ferro - Titan - Chargen ließen sich auf die in 5.2.1 beschriebene Weise nicht aktivieren. Diese Chargen hatten auch alle einen wesentlich niedrigeren Titan - Gehalt als die bisher gezeigten.

Die Charge, mit dem nächst niedrigeren Titangehalt ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Bei Charge 3 liegt der Titan - Gehalt immerhin noch 8 At.-% absolut über dem Eisengehalt. Auch diese Charge ist im Spinell - Tiegel unter Argonatmosphäre erschmolzen worden.

Tabelle 5:

		Ti	Fe	Mn	O ₂	C	Al
Charge 3 (GfE vom 23.9.77)	Gew.-%	48,3	48,1	1,95	0,7	0,022	0,8
	At.-%	51,8	43,8	1,86	1,12	0,049	1,3

Für diese Charge war es also nötig eine Aktivierungshilfe zu benutzen.

Zunächst wurde untersucht, bei welcher Temperatur diese Charge in der Lage war, Wasserstoff bei 50 bar Druck aufzunehmen.

Auch hier wurden wieder zwei unterschiedliche Arten der Vorbehandlung durchgeführt.

Beim ersten Verfahren wurde der mit dem Ferro - Titan gefüllte Probenbehälter ca. 15 h lang bei Raumtemperatur bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar evakuiert. Anschließend wurde die Probe unter einem Wasserstoffdruck von 50 bar im Behälter in einem Ofen schrittweise auf 160°C erhitzt und nach jedem Schritt wieder abgekühlt.

Es erfolgte keine Wasserstoffaufnahme. Erst ein Erhitzen der Charge auf ca. 180°C bewirkte während des anschließenden Abkühlens eine Wasserstoffaufnahme (siehe Abb. 10). Die Wasserstoffaufnahme erfolgte auch noch nach Erreichen der Raumtemperatur und stoppte ca. 20 h nach Beginn des Abkühlens. Der Wasserstoffgehalt betrug (91 ± 3) At.-%.

Durch vorheriges Ausheizen der Probe bei ca. 120°C - 140°C unter Vakuum konnte die Temperatur, bei der die Probe langsam begann Wasserstoff aufzunehmen, auf etwa 50°C (siehe Abb. 10) gesenkt werden. Die Wasserstoffaufnahme war bei dieser relativ niedrigen Temperatur immerhin so schnell und so groß, daß die Wärmetönung bei diesem exothermen Prozeß ausreichte, den gesamten Behälterinhalt um 30°C auf insgesamt 80°C aufzuheizen.

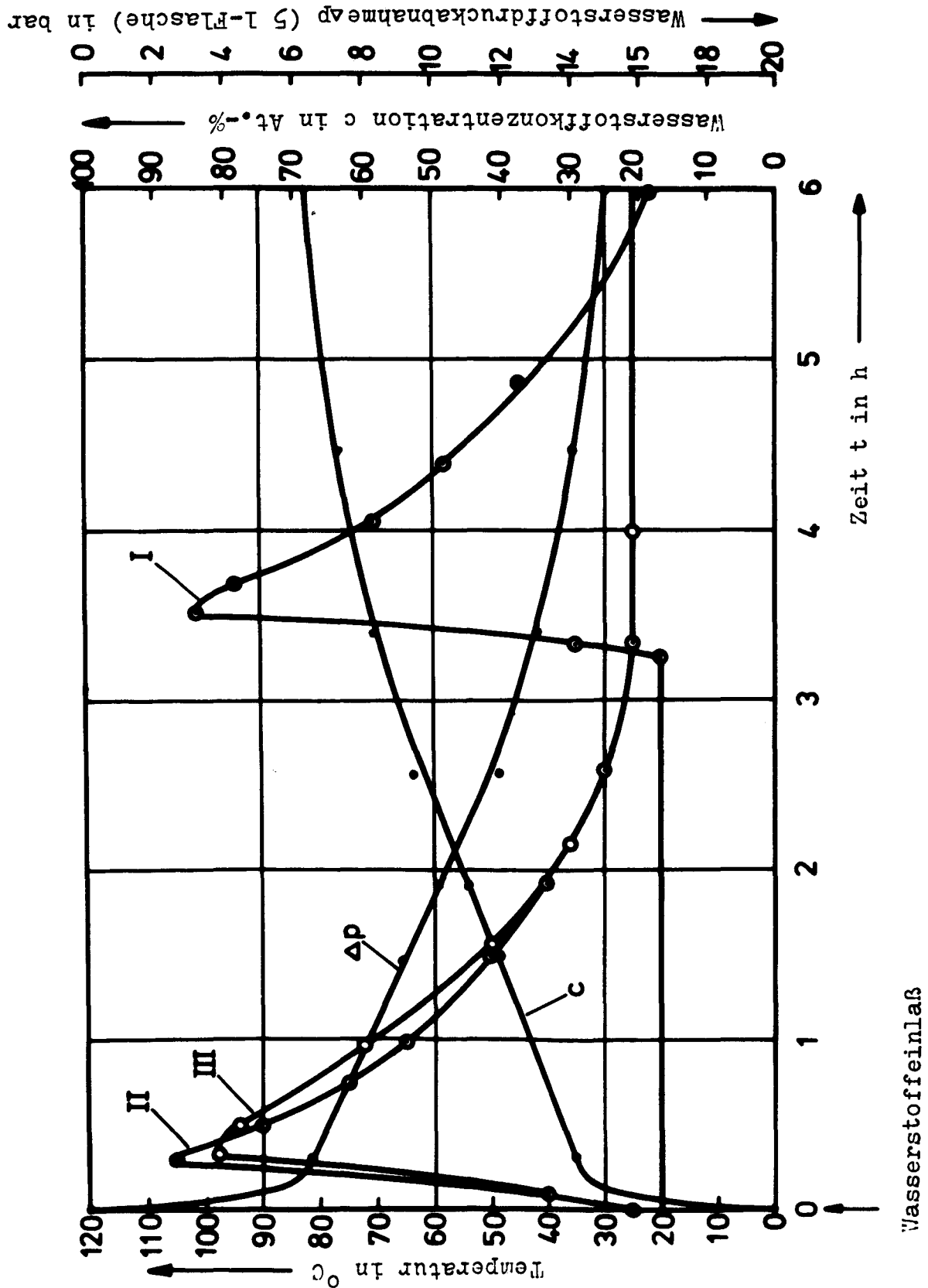


Abb. 9: Temperaturentwicklung während der Aktivierung

I : Charge 1 ohne Ausheizen

II : Charge 1 mit Ausheizen

III: Charge 2 mit Ausheizen

Wasserstoffdruckabnahme (5 l-Flasche) und Zunahme der Wasserstoffkonzentration während der Aktivierung von II

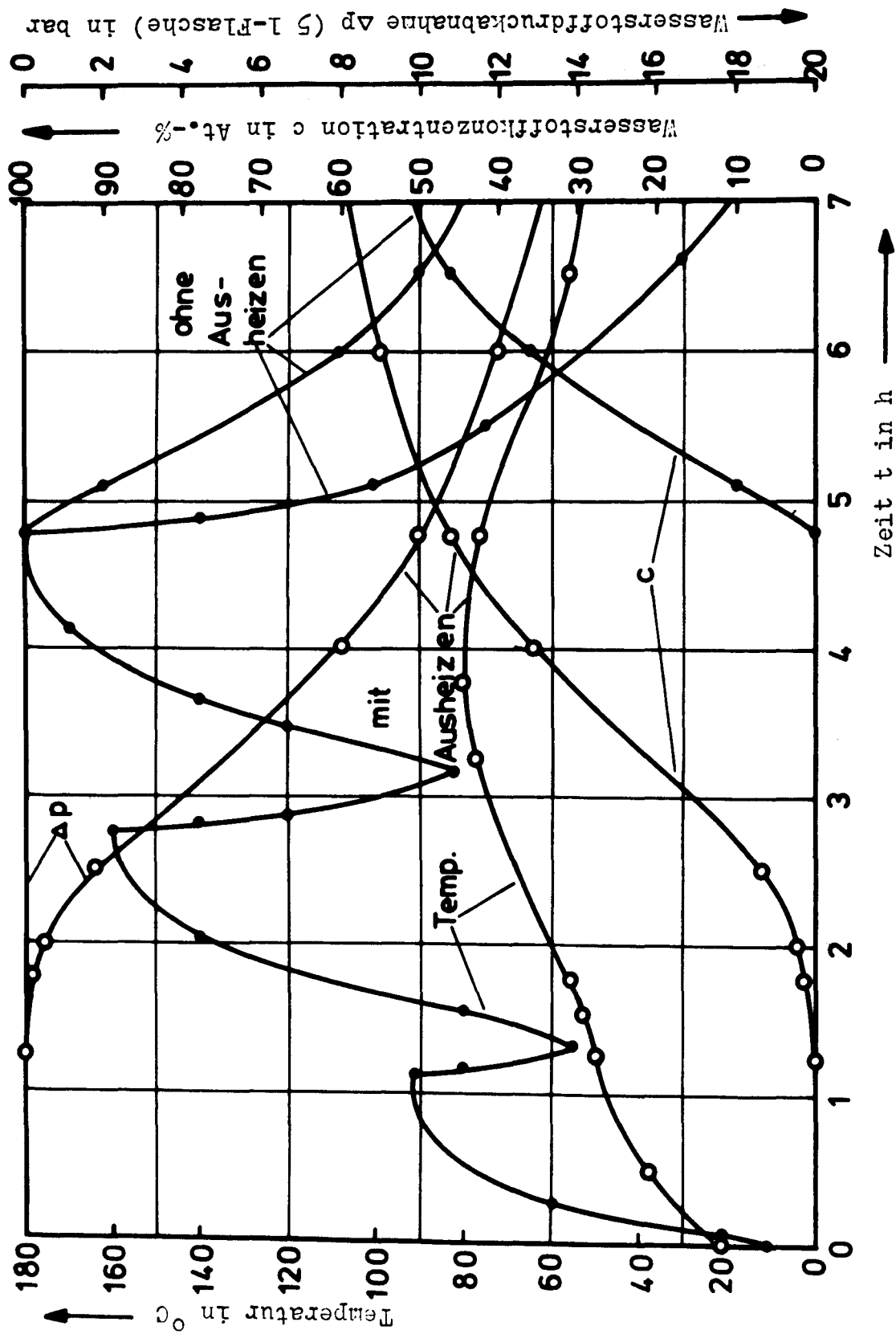


Abb. 10: Aktivierung von Charge 3 durch Aufheizen in einem Ofen; $\text{Temp.} = f(t)$
Wasserstoffdruckabnahme (5 l-Flasche) und Zunahme der Wasserstoffkonzentration während der Aktivierung

Nach dem Abkühlen auf 50°C betrug der Wasserstoffgehalt (73 ± 3) At.-%. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (20°C) stieg der Wasserstoffgehalt noch auf (91 ± 3) At.-%.

5.2.3 Aktivierung durch Zumischen von LaNi_5 zum Ferro - Titan

Die bisher aufgeführten Untersuchungen ließen nun den Schluß zu, daß das Ferro - Titan auch zu aktivieren sei, wenn man die zur Wasserstoffaufnahme benötigte Temperatur innerhalb der Probe erzeugen würde.

Hierzu wurde der Charge 3 (siehe 5.2.2, Tabelle 5) ein kleiner Anteil LaNi_5 beigegeben. Diese Legierung ist in der Lage, bei Raumtemperatur und bei Wasserstoffdrücken von ca. 2 bar ohne besondere Vorbehandlung bis zu 100 At.-% Wasserstoff aufzunehmen /23/ (siehe Abb. 11). Es bildet sich dann das Hydrid LaNi_5H_6 .

Die Vorbehandlung von LaNi_5 erfolgt, indem man das entsprechend gut evakuierte LaNi_5 bei Raumtemperatur einem Wasserstoffdruck von 20 bis 50 bar /24/ aussetzt.

Dazu ist es nicht notwendig, die Legierung zu zerkleinern. Durch die Wasserstoffaufnahme zerbricht das Material langsam in kleine Partikel zwischen 1 - 20 µm und bildet so ein hochaktives Pulver /23/ (siehe Abb. 12 - 15, vergl. Abb. 16,17).

Die Wärmetönung von LaNi_5 während der Wasserstoffaufnahme liegt mit

$$\begin{aligned}\Delta H &= -R \cdot \frac{d \ln p}{dT^{-1}} \approx -7,4 \text{ kcal/Mol H}_2 & /24/ \\ &\approx -31 \text{ kJ/Mol H}_2\end{aligned}$$

(R = universelle Gaskonstante; p = Wasserstoffdruck; T = absolute Temperatur; H = molare Enthalpie)

etwa gleich hoch wie beim Ferro - Titan mit

$$\Delta H \approx -30 \text{ kcal/Mol H}_2$$

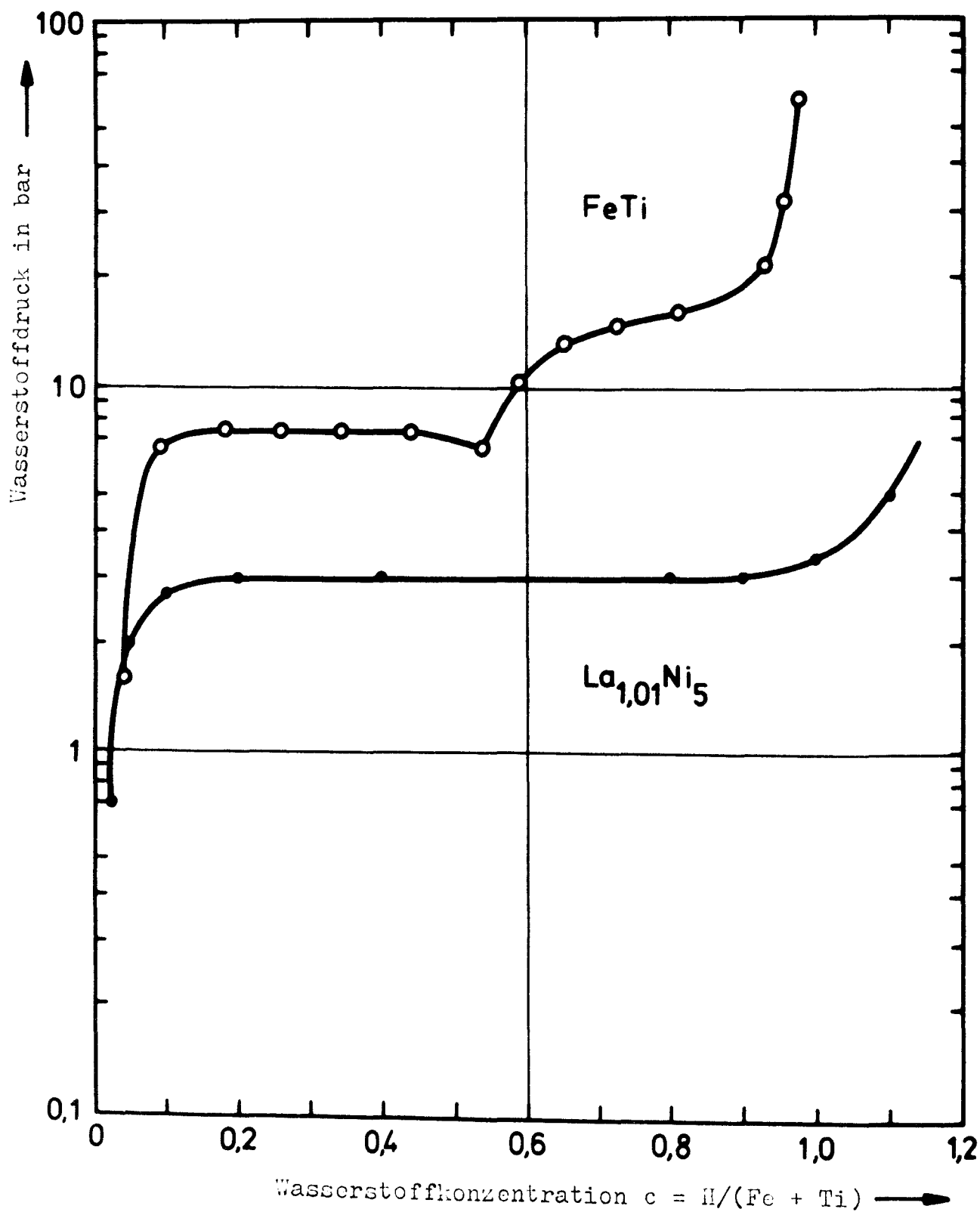


Abb. 11 /23/: Druck - Konzentrations - Isothermen bei $40^{\circ}C$ von FeTi - Hydrid und $La_{1,01}Ni_5$ - Hydrid. Die Isotherme für FeTi wurde von Reilly und Wiswall aufgenommen /6/ (vergl. auch Abb. 6)

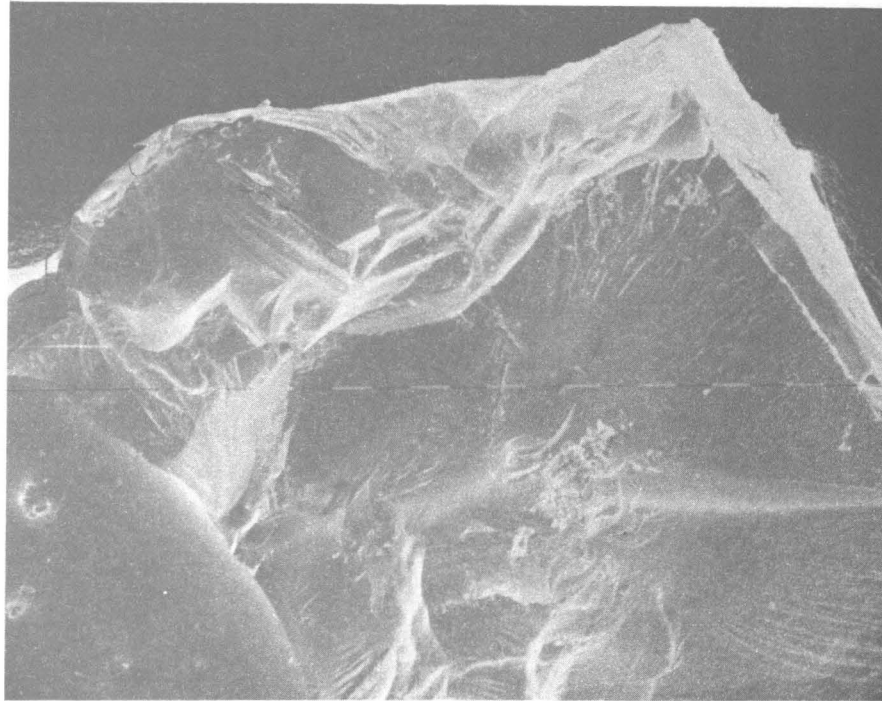


Abb. 12: LaNi₅ - Korn vor der Aktivierung, ca. 2 mm Durchmesser, REM - Aufnahme, V = 65.

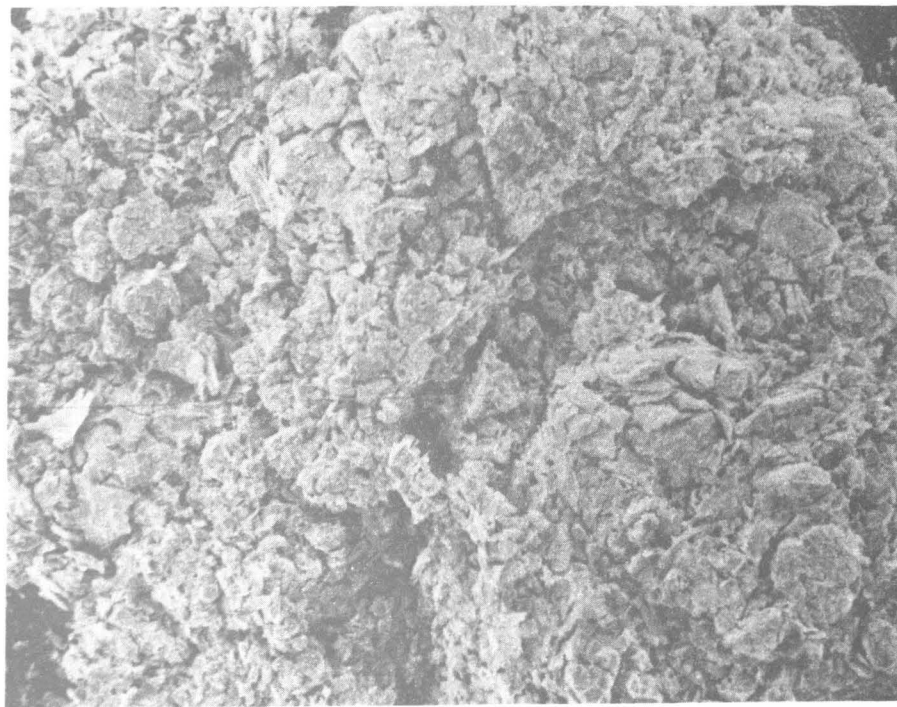
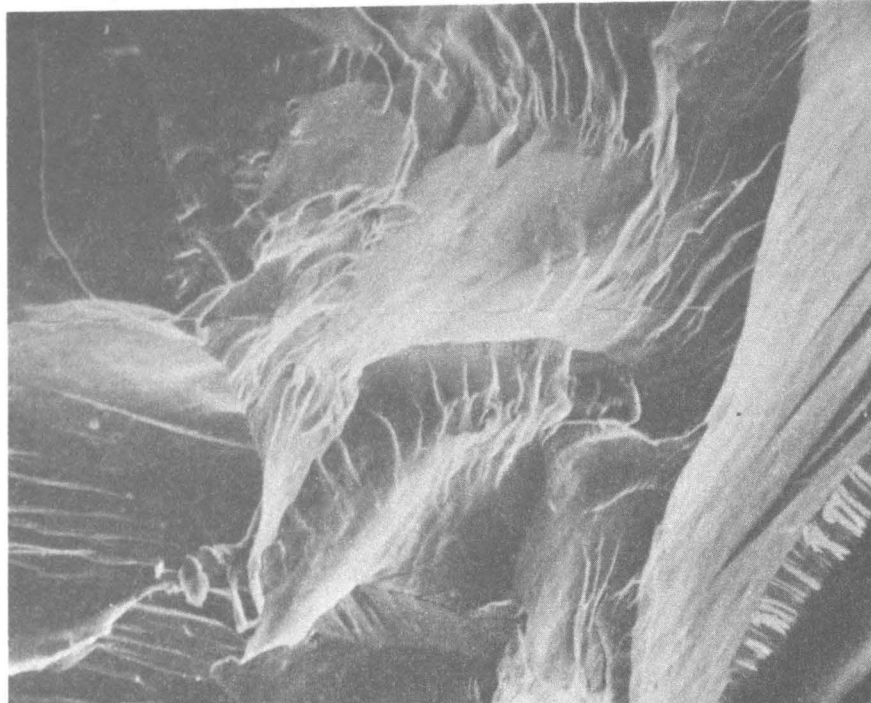
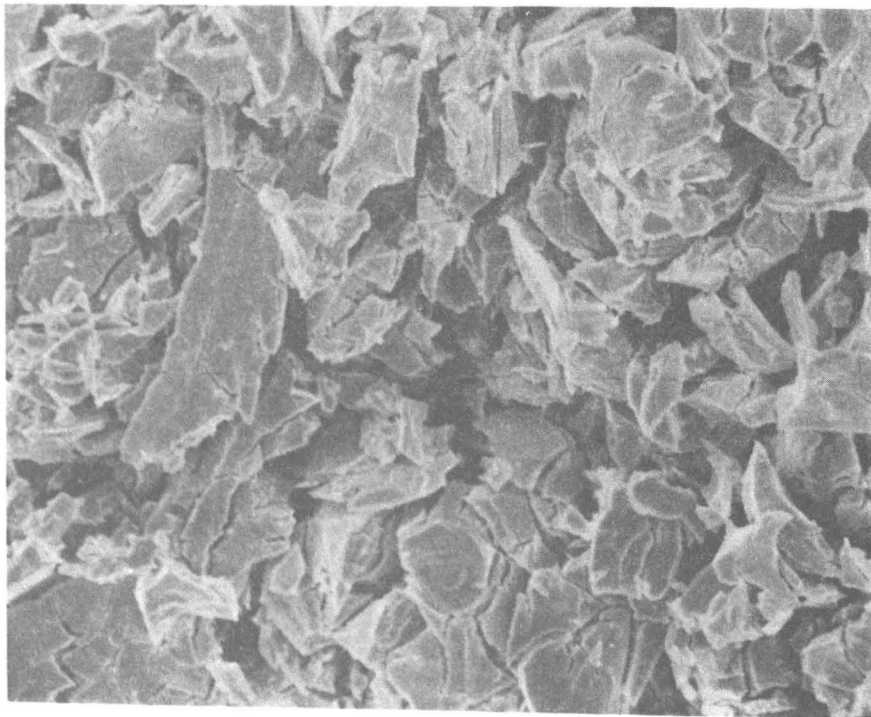


Abb. 13: LaNi₅ - Korn nach der Aktivierung in kleine Partikel von ca. 20 μm zerbrochen, REM - Aufnahme, V = 65.



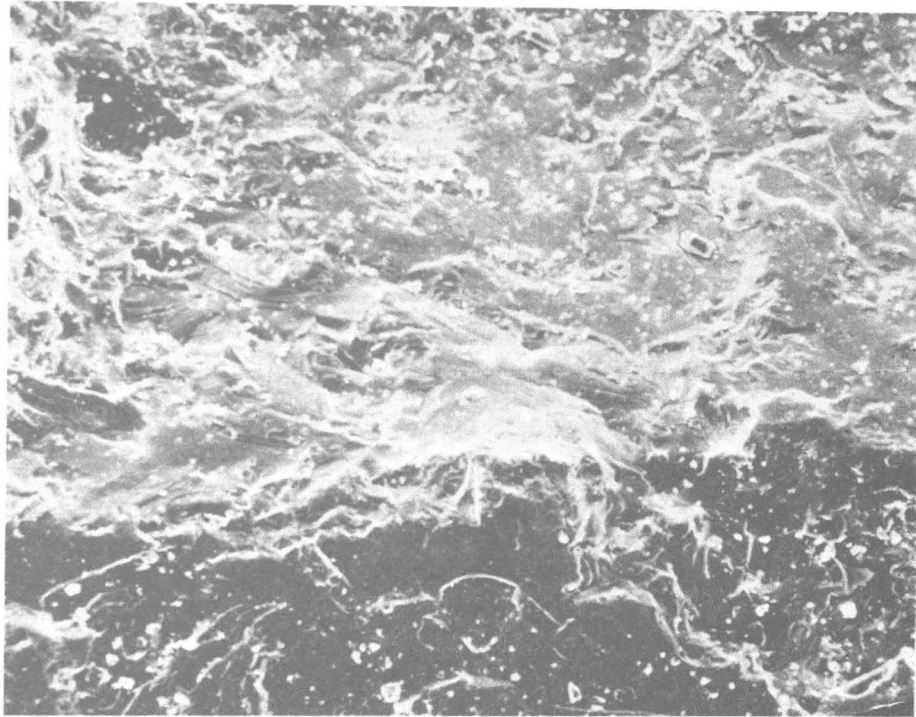
100 μm

Abb. 14: LaNi_5 - Korn vor der Aktivierung, ca. 2 mm Durchmesser, REM - Aufnahme, $V = 520$.



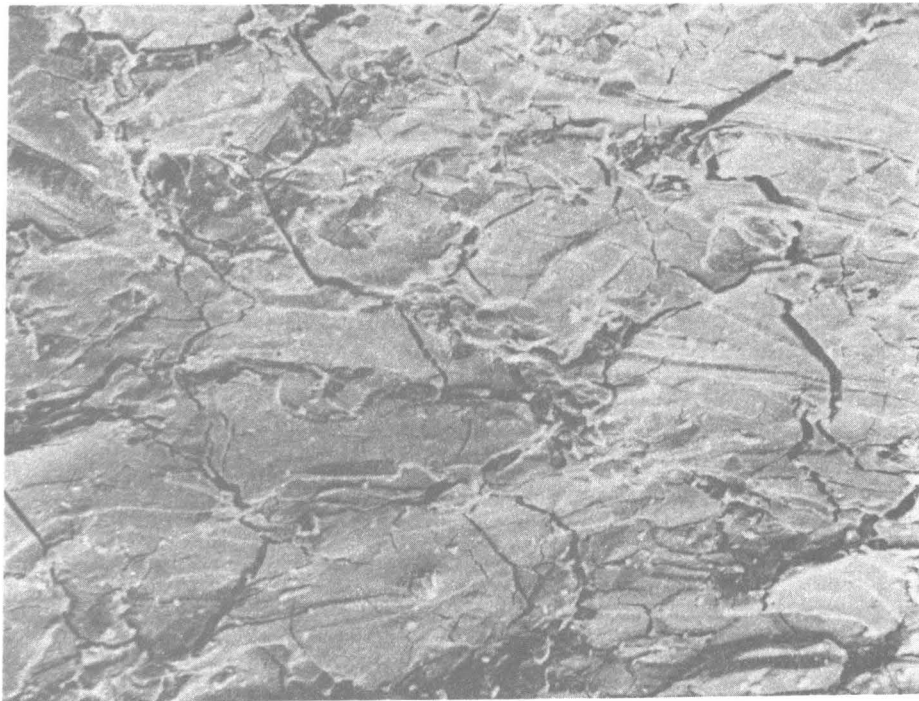
100 μm

Abb. 15: LaNi_5 - Korn nach der Aktivierung in kleine Partikel von ca. 20 μm zerbrochen, REM - Aufnahme, $V = 520$.



100 μm

Abb. 16: FeTi - Korn vor der Aktivierung, 2 mm Durchmesser,
REM - Aufnahme, V = 260.



100 μm

Abb. 17: FeTi - Korn nach der Aktivierung, REM - Aufnahme,
V = 260.

Aufgrund der leichten Aktivierbarkeit bei 50 bar Wasserstoffdruck und der relativ hohen Wärmetönung bot sich das LaNi_5 also als Wärmeerzeuger in der Ferro - Titan - Probe an.

Charge 3 wurden zunächst 3,5 Gew.-% LaNi_5 mit einer Körnung von 200 - 3000 μm beigemischt. Der mit dieser Probe gefüllte Behälter wurde ca. 15 h lang bei Raumtemperatur bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar evakuiert. Anschließend wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar zugelassen. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte so langsam, daß sie nur über längere Zeiträume zu registrieren war. Die Aufnahme stoppte nach ca. 60 h. Der erreichte Wasserstoffgehalt betrug allerdings nur 35 At.-%.

Aufgrund der langsamen und relativ geringen Wasserstoffaufnahme von 35 At.-% trat keine meßbare Temperaturerhöhung der Probe auf.

Dieser Effekt läßt sich daher erklären, daß die LaNi_5 - Körner aufgrund ihrer Größe von bis zu 3000 μm Durchmesser wohl nur langsam Wasserstoff aufnehmen und so die dabei entstehende Wärmetönung nur über längere Zeiträume frei wurde. Die Erwärmung der Umgebung, also des Ferro - Titans, war dabei so mäßig, daß es nur ca. 1/3 der möglichen Wasserstoffmenge aufnahm, also nur zu etwa 1/3 aktiviert worden war.

Die Untersuchungen von H.H. van Mal /24/, daß große LaNi_5 - Körner nur langsam Wasserstoff aufnehmen, weil sie erst in kleinere Teilchen zerbrechen müssen, konnte hiermit bestätigt werden.

Die Abb. 12,14 zeigen je ein LaNi_5 - Korn mit ca. 2 mm Durchmesser vor der Aktivierung und Abb. 13,15 je ein ebenso großes Korn, das in viele kleine Teilchen zerfallen ist und als Pulverbällchen im Ferro - Titan erhalten blieb, nach der Aktivierung.

Damit die Wasserstoffaufnahme durch das LaNi_5 schneller erfolgen und damit die Wärmetönung über viel kürzere Zeiträume frei werden konnte, wurde das LaNi_5 im Mörser auf Korngrößen

unter 100 μm zerkleinert (kürzere Diffusionswege für den Wasserstoff).

Dies ließ sich leicht durchführen, da die Legierung sehr spröde ist.

Einer nicht aktiven Probe der Charge 3 wurden wieder 3,5 Gew.-% dieser auf unter 100 μm zerkleinerten LaNi_5 - Körner beigegeben. Der mit dieser Probe gefüllte Behälter wurde wieder 15 h lang evakuiert und dann Wasserstoff mit einem Druck von 50 bar eingelassen.

Ca. 1 h nach Zulassen des Wasserstoffs erwärmte sich die gesamte Probe innerhalb von ca. 15 min um 6°C (siehe Abb. 18).

Dies läßt sich wohl im wesentlichen auf die Wasserstoffaufnahme des LaNi_5 zurückführen.

Ca. 3 h, nachdem diese Temperaturerhöhung abgeklungen war, kam es zu einem erneuten Temperaturanstieg innerhalb von ca. 20 h um $5,5^\circ\text{C}$.

Dieser Temperaturanstieg ist auf die nun zunehmende Wasserstoffaufnahme durch das Ferro - Titan zurückzuführen.

Etwa 60 h nach Wasserstoffeinlaß endete die Wasserstoffaufnahme. Der Wasserstoffgehalt betrug immerhin 75 At.-% und damit mehr als das doppelte wie beim vorhergehenden Versuch mit größeren LaNi_5 - Körnern.

Die auf unter 100 μm zerkleinerten LaNi_5 - Körner hatten also aufgrund der kürzeren Diffusionswege eine sehr viel schnellere Wasserstoffaufnahme und damit größere Temperaturerhöhung zur Folge. Dies mußte auch für die umliegenden Ferro - Titan Körner eine größere Temperaturerhöhung und damit bessere Aktivierung zur Folge haben ($\Delta T = \Delta H/C$).

Zusätzlich wurde die bessere Aktivierung noch durch eine Erhöhung der Anzahl der Wärmezentren, aufgrund der größeren Zahl an LaNi_5 - Körnern bei gleichem Gew.

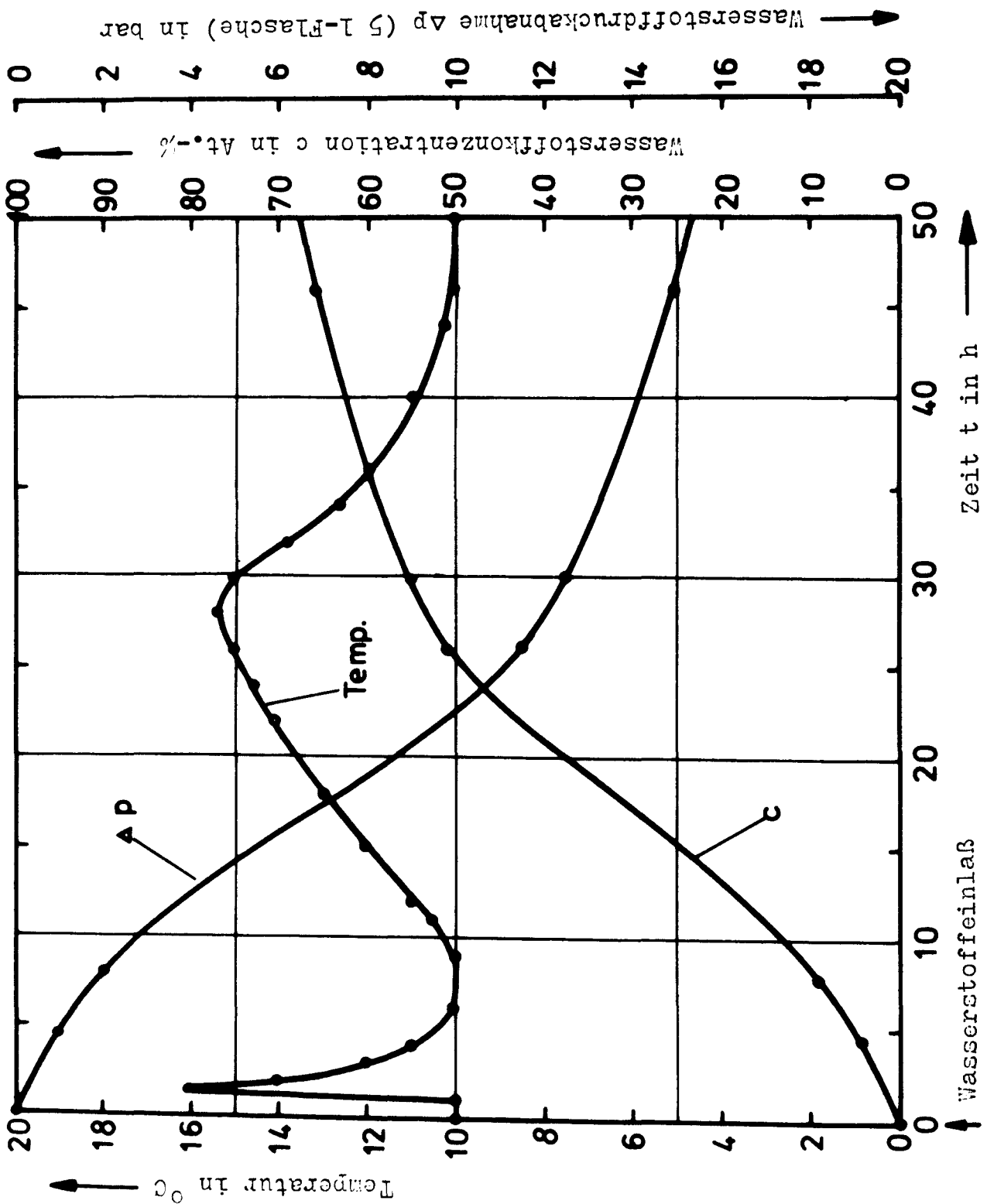


Abb. 18: Temperaturentwicklung während der Aktivierung von Charge 3 durch Zumischen von LaNi_5 ; Temp. = $f(t)$
Wasserstoffdruckabnahme (5 l-Flasche) und Zunahme der Wasserstoffkonzentration während der Aktivierung

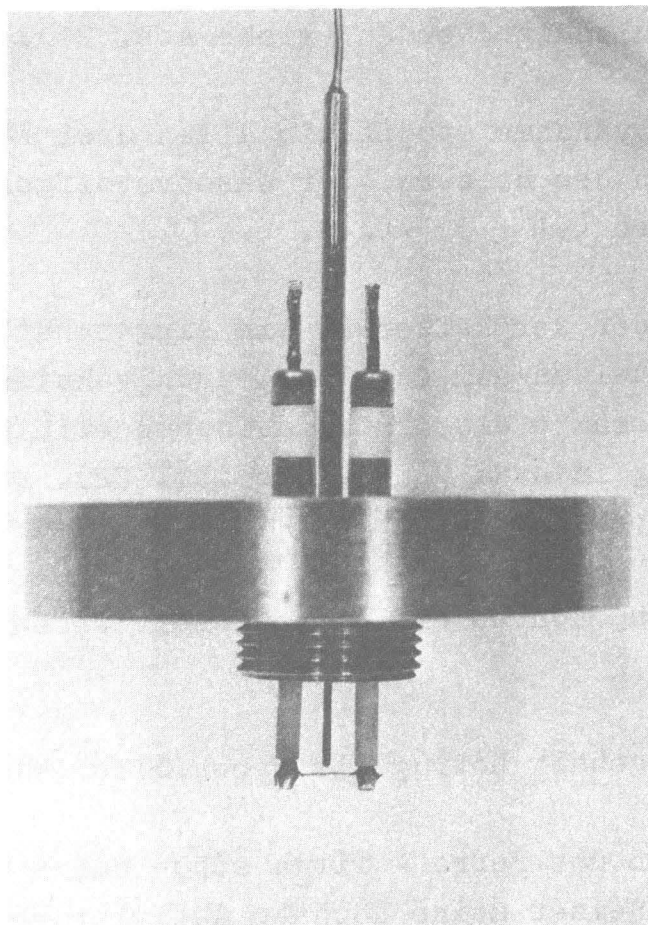
5.2.4 Aktivierung mittels einer punktförmigen elektrisch geheizten Wärmequelle

Die Ergebnisse der Aktivierung durch Zumischung von LaNi_5 - Körnern zum Ferro - Titan (siehe 5.2.3) hatten gezeigt, daß die Aktivierung durch eine innere Wärmequelle mit höherer Temperatur verbessert werden konnte.

Um den Aktivierungseffekt auf diese Art zu optimalisieren, wurde ein elektrisch geheizter Platindraht (0,4 mm Durchm.) (siehe Abb. 19) als Wärmequelle (ca. 2 mm Länge) mit einer Temperatur von 800°C ins Ferro - Titan eingeführt.

Die Wärmequelle hatte bei dieser Temperatur eine Leistung von 5 Watt.

Abb. 19: Elektrisch geheizter Platindraht (0,4 mm Durchmesser) als punktförmige Wärmequelle



Diese Methode wurde zuerst an Charge 3 (siehe Tab. 5) durchgeführt. Hierbei wurde die Probe einmal bei Raumtemperatur ca. 15 h lang evakuiert bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar und zum anderen mehrere Stunden bei ca. 120°C - 140°C bis zu einem Vakuum von 10^{-6} mbar ausgeheizt, bevor sie jeweils einem Druck von 50 bar Wasserstoff ausgesetzt wurde. Der elektrische Heizer war im ersten Fall 20 min, im zweiten Fall 10 min eingeschaltet.

Während die Probe, die bei Raumtemperatur evakuiert worden war, erst ca. 2,5 h nach Ausschalten des Heizers begann, meßbare Mengen Wasserstoff aufzunehmen, bei gleichzeitigem Temperaturanstieg der gesamten Probe, (siehe Abb. 20) nahm die unter Vakuum ausgeheizte Probe sofort mit Einschalten des Heizers langsam Wasserstoff auf (siehe Abb. 21).

Der Versuch einer unter Vakuum ausgeheizten Probe wurde wiederholt. Der elektrische Heizer blieb diesmal 20 min eingeschaltet. Die Wasserstoffaufnahme konnte durch das längere Heizen nochmals etwas beschleunigt werden (siehe Abb. 21).

Die Wasserstoffaufnahme stoppte in allen drei Fällen ca. 15 h nach Einschalten des Heizers. Der Wasserstoffgehalt betrug in allen drei Fällen (91 ± 3) At.-%.

Die Probe, bei der der Heizer 20 min eingeschaltet gewesen war, wurde durch Aufheizen auf ca. 150°C und Evakuieren wieder dehydriert. Die gesamte Wasserstoffaufnahme erfolgte bei hoher Wärmeentwicklung in etwa 7 h (siehe Abb. 22). Die dabei maximal entstandene Temperatur betrug ca. 130°C .

Bei guter Kühlung könnte die Aufnahmezeit wesentlich verringert werden.

Der Wasserstoffgehalt betrug hier ebenfalls (91 ± 3) At.-%.

Dies zeigte, daß das Ferro - Titan schon durch den Aktivierungsprozeß mit dem Heizer seine höchste Aktivierungsstufe erreicht hatte.

Diese Methode, mit einem in das Ferro - Titan eingebrachten elektrischen Heizer, eignete sich also vorzüglich zur Aktivierung. Dies wurde auch an noch zwei weiteren zur Verfügung stehenden Ferro - Titan - Chargen überprüft (siehe Tab. 6).

Tabelle 6:

		Ti	Fe	Mn	O ₂	C	Al
Charge 4 (GfE vom 8.12.77)	Gew.-%	46,35	51,2	2,08	0,075	0,14	<0,01
	At.-%	50,5	47,1	1,87	0,11	0,31	<0,01
Charge 5 (MPD) (Fe _{0,9} Mn _{0,1})Ti	Gew.-%	45,8	48,6	5,6	unbekannt		
	At.-%	50,0	45,0	5,0			

Charge 4 ist in einem Graphittiegel unter Argonatmosphäre erschmolzen worden. Der Kohlenstoffgehalt ist dadurch sehr hoch, während Aluminium nicht nachweisbar war (vergl. Chargen 1 - 3).

Von Charge 5 ist das Herstellungsverfahren nicht bekannt. Diese Proben ließen sich durch herkömmliche Aktivierung (siehe 4. Problemstellung) nur sehr schwer und langwierig aktivieren.

Bei Charge 4 konnte nur durch mehrere Aktivierungszyklen (ca. 5) herkömmlicher Art ein Wasserstoffgehalt von ca. 90 At.-% erreicht werden.

Bei Charge 5 konnte trotz mehrerer Aktivierungszyklen kein höherer Wasserstoffgehalt als ca. 50 At.-% erreicht werden. Vom Hersteller war ein garantierter erreichbarer Wasserstoffgehalt von ca. 80 At.-% angegeben worden.

Diese beiden Chargen 4 und 5 wurden nach vorherigem Ausheizen unter Vakuum bei 120°C - 140°C mit ...

viert (siehe Abb. 23). Der Heizer war in beiden Fällen 10 min eingeschaltet. Die Wasserstoffaufnahme stoppte ca. 15 h nach Einschalten des Heizers.

Der Wasserstoffgehalt betrug bei Charge 4 (90 ± 3) At.-%, bei Charge 5 (78 ± 3) At.-%.

Die Aktivierungsmethode mit dem elektrischen Heizer erlaubte es also, auch nach herkömmlicher Aktivierungsmethode, schwer aktivierbare Ferro - Titan - Legierungen in einem Aktivierungszyklus maximal mit Wasserstoff zu beladen.

zu Abb. 20: Aktivierung von Charge 3

I: Versuch mit Heizpunkt (20 min eingeschaltet) o. Aush.

zu Abb. 21: Aktivierung von Charge 3

II: Versuch mit Heizpunkt (10 min eingeschaltet) mit Aush.

III: Versuch mit Heizpunkt (20 min eingeschaltet) mit Aush.

zu Abb. 23: Aktivierung von Charge 4 und 5

IV: Charge 4 mit Heizpunkt (10 min eingesch.) mit Aush.

V: Charge 5 mit Heizpunkt (10 min eingesch.) mit Aush.

I_1, \dots, V_1 : Temperatur mit Thermoelement 8 mm neben dem Heizpunkt gemessen; Temp. = $f(t)$

I_2, \dots, V_2 : Temperatur mitten im Probenbehälter 30 mm vom Heizpunkt entfernt gemessen; Temp. = $f(t)$

I_p, \dots, V_p : Wasserstoffdruckabnahme Δp (5 l-Flasche); $\Delta p = f(t)$

I_c, \dots, V_c : Wasserstoffkonzentration c ; $c = f(t)$

zu Abb. 22: Temperaturentwicklung während der Wasserstoffaufnahme von aktiviertem Ferro - Titan (Charge 3, Aktivierung erfolgt durch Versuch III, siehe Abb. 21)
Wasserstoffdruckabnahme (5 l-Flasche) und Zunahme der Wasserstoffkonzentration während der Hydrierung.

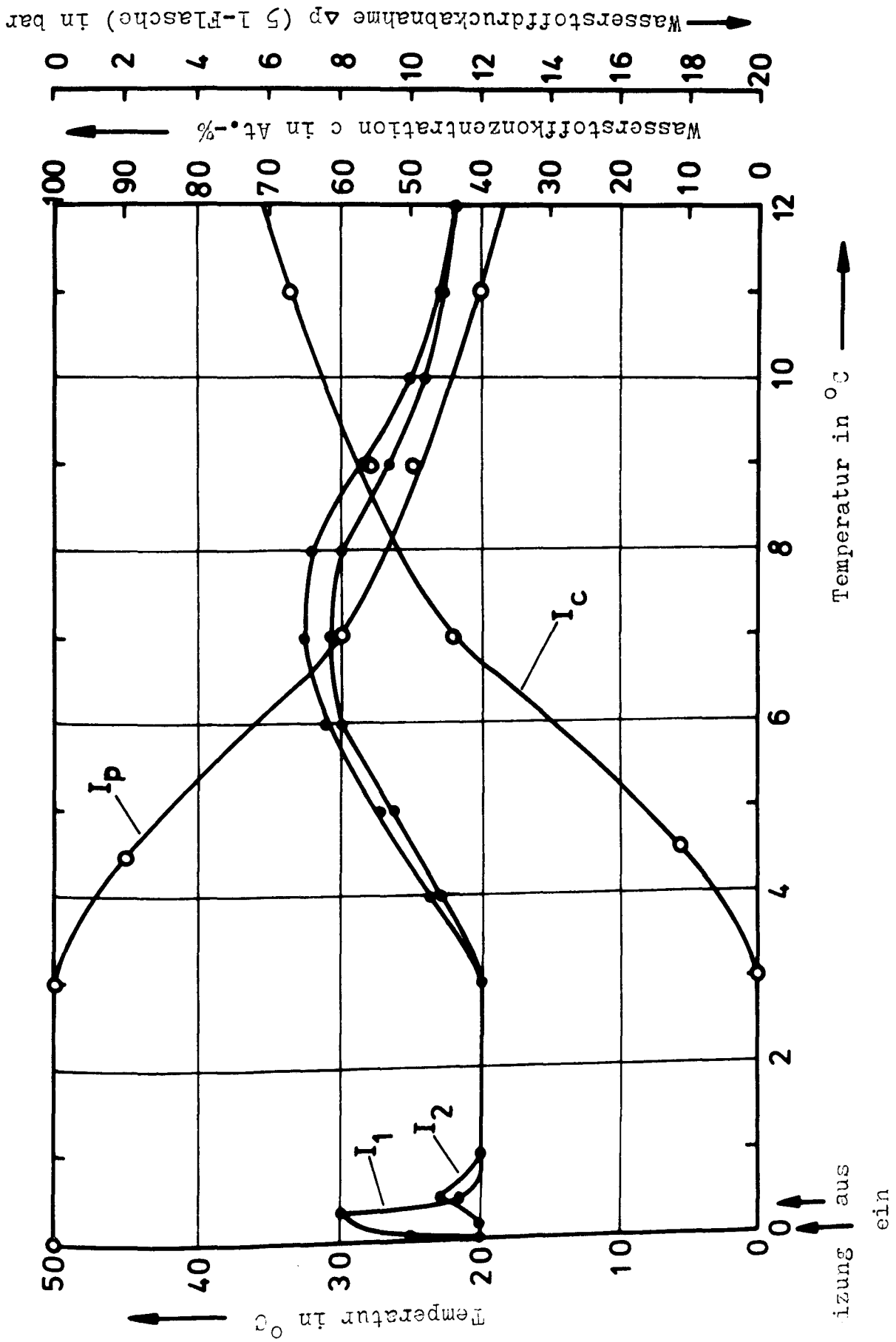
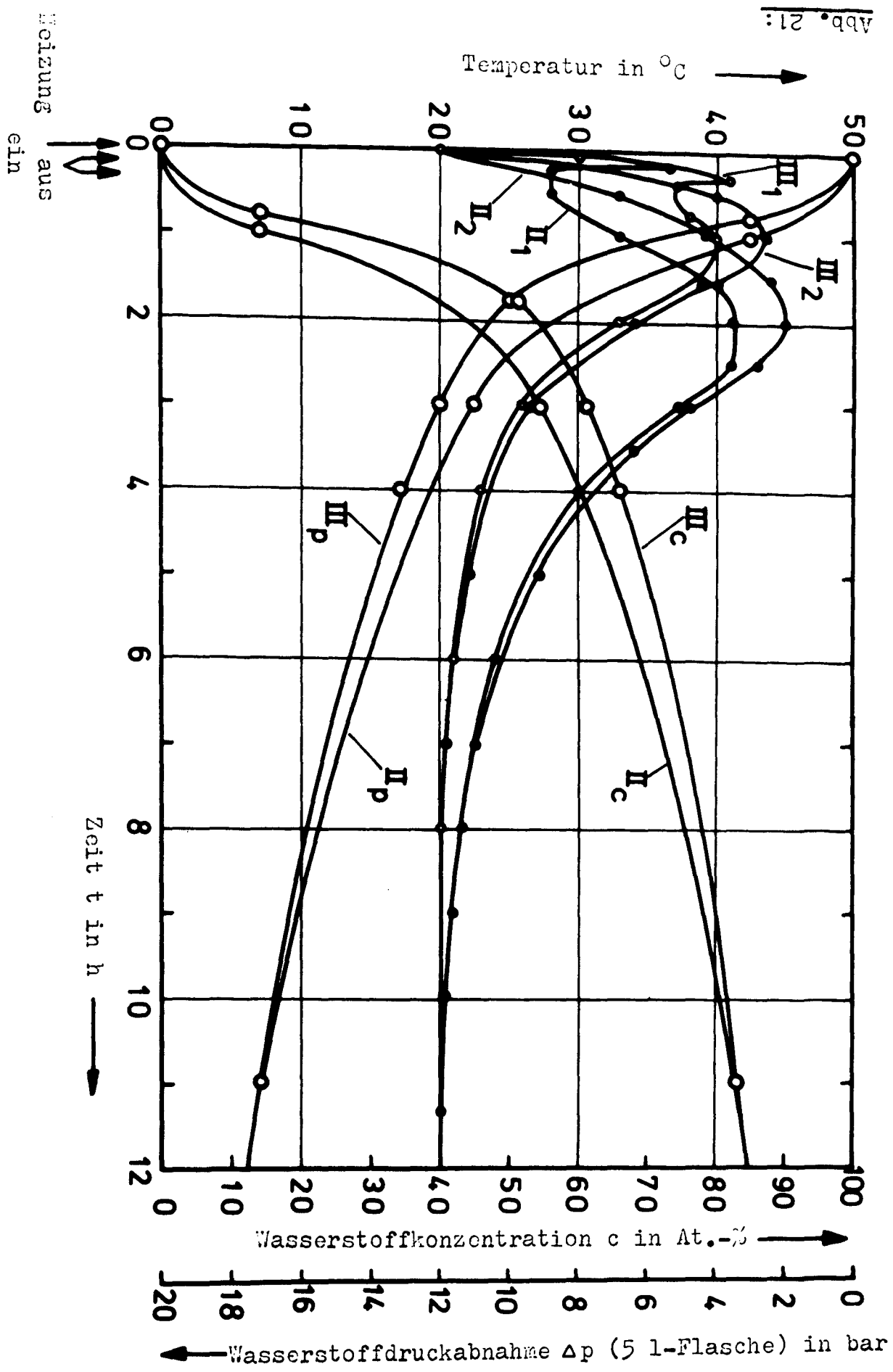


Abb. 20:

Abb. 21:



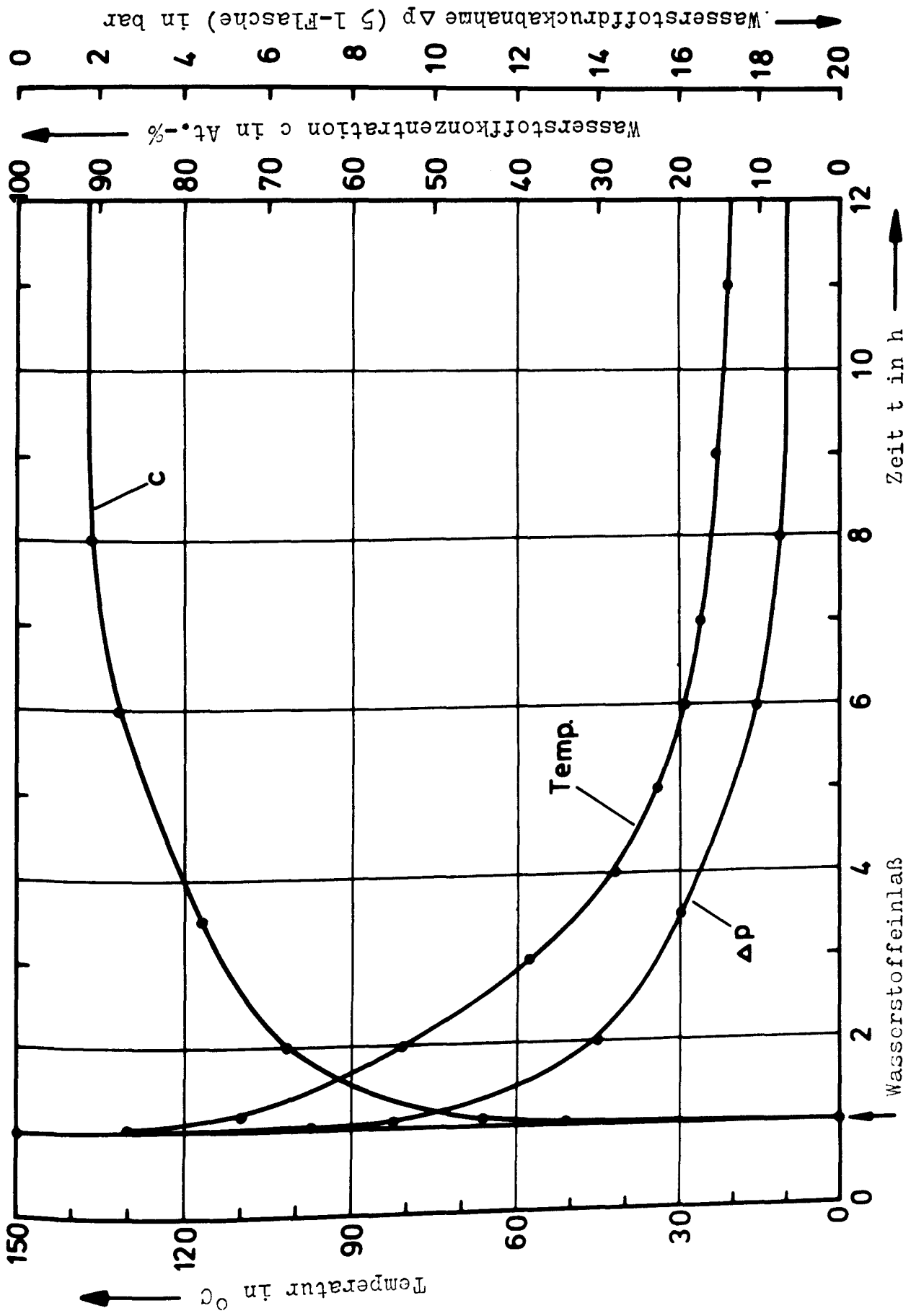


Abb. 22:

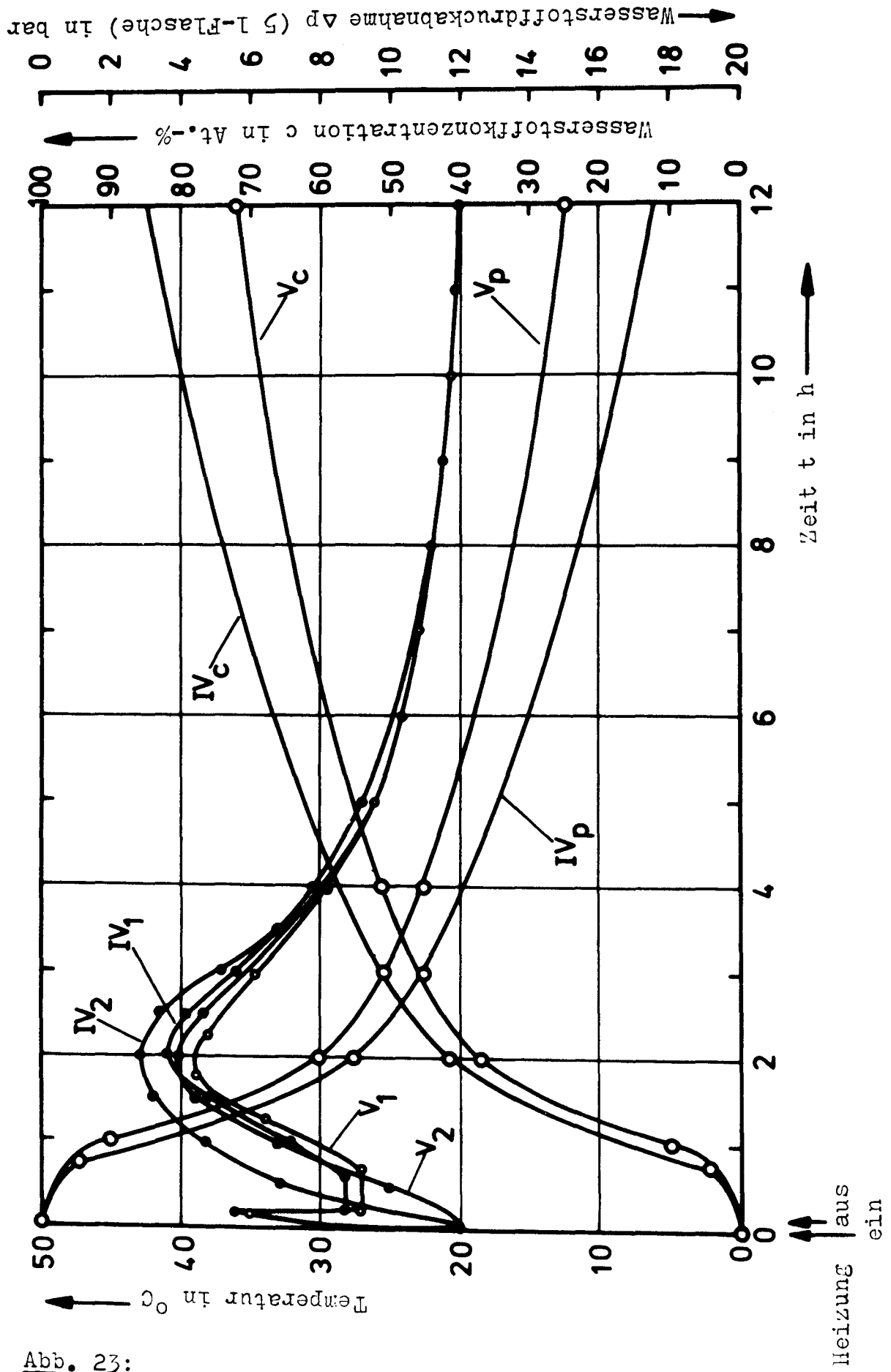


Abb. 23:

6. Die Metallkunde von Ferro - Titan

6.1 Die Herstellung von Ferro - Titan - Legierungen

Von den fünf untersuchten Chargen (siehe Tabellen 4,5,6) sind die Chargen 1 - 4 von der Firma Gesellschaft für Elektrometallurgie in Nürnberg und Charge 5 von der Firma MPD Technology Corporation Inc. USA, hergestellt worden.

6.1.1 Die Rohmaterialien /26/

Für die Chargen 1 - 4 wurden als Ausgangsmaterialien gewählt: Elektrolyteisen mit einer Reinheit von besser als 99,96 Gew.-%. Die Verunreinigung bestand im wesentlichen aus Sauerstoff, mit einer Verunreinigung von 0,01 Gew.-%. Ferner Titanschwamm mit einer sehr hohen Reinheit.

Die Verunreinigungen des Titans bestanden im wesentlichen aus Ca und Si mit max. 0,01 Gew.-%.

Die dritte Legierungskomponente, das Mangan, war auch sehr rein. Die Verunreinigung bestand auch hier im wesentlichen aus Sauerstoff mit ca. 0,01 Gew.-%.

Von Charge 5 sind die Rohmaterialien nicht bekannt.

6.1.2 Schmelzverfahren

6.1.2.1 Schmelzen im Spinell - Tiegel unter Argonatmosphäre /26/

Die Chargen 1 - 3 wurden im Spinell - Tiegel im Vakuum mit einer Argonatmosphäre von ca. 100 mbar erschmolzen. Der Spinell - Tiegel setzte sich im wesentlichen aus Al_2O_3 und einem geringen Anteil MgO zusammen.

Flüssiges Titan besitzt eine hohe Affinität zum Sauerstoff. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß während des Schmelzens Sauerstoff vom Tiegelmateriale in der Schmelze gelöst wurde.

Das Titan ist in der Lage, mehr als 1 Gew.-% Sauerstoff zu binden.

Neben dem Sauerstoff gelangte auch Aluminium in die Schmelze.

6.1.2.2 Schmelzen im Graphit - Tiegel unter Argonatmosphäre

Charge 4 wurde im Graphit - Tiegel im Vakuum mit einer Argonatmosphäre von ca. 100 mbar erschmolzen. Hierbei wurde ein Teil des Tiegelmaterials, Kohlenstoff, in der Schmelze gelöst. Der Sauerstoff konnte hier niedrig gehalten werden.

Von Charge 5 ist das Herstellungsverfahren nicht bekannt. Wahrscheinlich ist aber, daß sie auch im Graphit - Tiegel unter Argonatmosphäre erschmolzen worden ist. Diese Annahme erfolgt aus den schlechten Aktivierungseigenschaften (siehe 5.2.4), die auf einen sehr niedrigen Sauerstoffgehalt schließen lassen.

6.1.3 Zerkleinerung

Die Zerkleinerung der Chargen 1 - 4 erfolgte über Brecher und Mühlen /26/. Genauere Angaben wollte die Herstellerfirma nicht machen. Es wurde lediglich darauf hingewiesen, daß gewisse Schutzmaßnahmen zu beachten seien, da das Pulver an Luft explosive Gemische ergeben könnte (Staubexplosion).

Die genaue Zusammensetzung der Chargen 1 - 4 wurde von der Herstellerfirma mittels Emissionsspektroskopie ermittelt.

Von der Charge 5 ist weder die Zerkleinerungsmethode, noch die genaue Zusammensetzung bekannt.

6.2 Die Abhängigkeit des Hydrierverhaltens von den Legierungsbestandteilen

6.2.1 Fe - und Ti - Anteile

Auf diese Abhängigkeit soll nur kurz eingegangen werden. Nähere Untersuchungen hierüber sind von Reilly und Wiswall /6/ gemacht worden.

Erwähnt werden soll hier nur, daß die Speicherkapazität von Ferro - Titan, wenn als einzige Legierungsbestandteile Fe und Ti vorliegen, mit zunehmendem Titangehalt in geringen Grenzen zunimmt.

Am günstigsten ist der Fall, in dem Fe und Ti in gleichen Atomverhältnissen vorliegen. Es bildet sich dann reines FeTi. Diese Legierung ist in der Lage, 100 At.-% Wasserstoff zu speichern (FeTiH_2 oder $\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{H}$). Bei den Druck - Konzentrationsisothermen bilden sich zwei ausgedehnte Plateaus aus. Bei niedrigeren Titan - Gehalten (z.B. 43,2 At.-%) bildet sich zusätzlich zum FeTi eine Fe_2Ti - Phase, die keinen Wasserstoff aufnimmt, d.h., die Speicherkapazität wird stark herabgesetzt.

Bei höheren Titan - (ab etwa 52 At.-%) als Eisengehalten nimmt zwar die Speicherkapazität zu, bis auf 110 At.-%, neben FeTi liegt hier aber als zweite Phase Titan vor, das zwar Wasserstoff löst, aber ein stabiles Hydrid bildet, das nicht reversibel ist bei Temperaturen und Drucken, wie sie üblicherweise beim Dehydrieren von FeTi verwendet werden.

Als weiterer Effekt ist zu vermerken, daß die Druckplateaus wegfallen und es zu einem stetigen Anstieg der Funktion $p_{\text{H}_2} = f(c_{\text{H}_2})$ über den gesamten Wasserstoffkonzentrationsbereich kommt.

Dieser Verlauf der Druck - Konzentrationsisotherme ist aber oft ungünstig für die technische Anwendung, da der Wasserstoffdruck ständig geändert werden muß, um eine Be - oder Entladung des Hydrids zu erreichen /4/.

Die zweiten Phasen wie Fe_2Ti und Ti unterstützen andererseits die Aktivierung /20/. Reines FeTi ist dagegen nur sehr schwer zu aktivieren.

6.2.2 Sauerstoff - Anteil /20/

Sauerstoff ist von allen Elementen, die als Verunreinigungen absichtlich oder auch nicht, im Ferro - Titan enthalten sein können, für das Hydrierverhalten am einflußreichsten. FeTi hat, wie viele andere Titanlegierungen auch, eine sehr große Affinität zum Sauerstoff.

Die Wasserstoffspeicherkapazität von FeTi wird durch die Gegenwart von Sauerstoff in der Legierung reduziert.

Untersuchungen von G.D. Sandrock haben bei 40°C und einem Wasserstoffdruck von 68 bar folgende Abhängigkeit ergeben:

0,01 Gew.-% O_2 (= 0,015 At.-%) setzen die Speicherkapazität von reinem FeTi von 100 At.-% auf 92 At.-% herab, 0,3 Gew.-% O_2 (= 0,45 At.-%) bereits auf 83 At.-% und 0,87 Gew.-% O_2 (= 1,31 At.-%) ermöglichen nur noch eine Speicherkapazität von 70 At.-%.

Der Sauerstoff bildet überwiegend die sauerstoffreiche Phase $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$, die auch nicht hydriert. Sauerstoff reduziert damit drastisch die Speicherkapazität des FeTi . Ein O - Atom bindet $17/3 = 5,7$ Fe - und Ti - Atome, d.h., 1 Gew.-% Sauerstoff bindet 19 Gew.-% Fe und Ti.

Darüberhinaus entsteht zusätzlich ein Fe - Überschuß, da Sauerstoff mehr Titan - Atome bindet. Dies führt auch noch zur Bildung von Fe_2Ti , das keinen Wasserstoff aufnimmt, d.h., die Speicherkapazität sinkt noch mehr.

Bei Sauerstoffanteilen sollte daher ein entsprechender Titan - Überschuß in der Legierung angestrebt werden. Andererseits wird die Aktivierung umso mehr erleichtert, je mehr Sauerstoff vorhanden ist. Je höher der Sauerstoffgehalt ist, umso schneller

verläuft die Aktivierung.

Hierbei dienen die Korngrenzen der Phase $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ bevorzugt zur Rißbildung während der Hydrierung.

Die Mikrorißbildung ist nötig, damit saubere Oberflächen entstehen, die den Austausch von Wasserstoff zwischen Hydrid und Gasphase erleichtern. Ferner wird die Hydrierung bzw. Dehydrierung umso schneller erfolgen, je mehr Risse vorhanden sind, d.h., das Granulat mehr in kleine lose zusammenhängende Partikel zerissen ist, da damit die Diffusionswege kürzer werden.

Daß die Rißbildung bevorzugt an den Korngrenzen der Phase $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ auftritt, ist einfach einzusehen.

Während der Hydrierung erfährt das FeTi eine Volumenausdehnung von bis zu 20 %. Dies läßt sich gut anhand der Dichteänderung nachweisen /6/ (siehe Tab. 7).

Tabelle 7:

Hydrierzustand	Dichte g/cm^3
FeTi	6,50
$\text{FeTiH}_{0,80}$	6,003
FeTiH_1	5,88
$\text{FeTiH}_{1,93}$	5,47

Da das $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$, da es ja nicht hydriert, diese Volumenausdehnung nicht erfährt, kommt es an den Korngrenzen zwischen $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ und FeTi aufgrund der großen Spannungen zur Rißbildung. Dieser Effekt tritt natürlich auch an den Korngrenzen anderer Phasen, wie z.B. beim Fe_2Ti auf, die keinen Wasserstoff aufnehmen. Die Rißbildung wird aber von allen anderen Phasen wesentlich geringer gefördert als vom $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$.

Sauerstoffarme Ferro - Titan - Legierungen sind daher wesentlich schwerer zu aktivieren.

Außerdem führt die Anwesenheit von Sauerstoff zu einer Entmischung von FeTi in Fe - Nester und Titan - Oxide. Die Fe - Atom - Nester wirken als Katalysatoren bei der Wasserstoffeinlagerung.

6.2.3 Kohlenstoff - Anteil /20/

Geringe Mengen Kohlenstoff gelangen in der Regel während des Schmelzens im Graphit - Tiegel in das Ferro - Titan. Hauptsächlich wird dabei Titancarbid (TiC) gebildet. Da TiC keinen Wasserstoff aufnimmt, müssen sich Kohlenstoffverunreinigungen etwas auf die Speicherkapazität auswirken. Dieser Effekt ist aber weitaus geringer als beim Sauerstoff, da 1 C - Atom nur 1 Titan - Atom binden kann.

Niedrigere Kohlenstoffgehalte (bis ca. 1 Gew.-% C) bewirken keine wesentlichen Effekte beim Hydrieren, bzw. Aktivieren des Ferro - Titans.

6.2.4 Aluminium - Anteil

Ferro - Titan, das in Al_2O_3 - Tiegeln erschmolzen worden ist, enthält auch geringe Mengen Aluminium, bis zu ca. 1 Gew.-% (ca. 1,5 At.-%). Es besteht die Möglichkeit zur Bildung von TiAl_3 und Ti_3Al /27/.

Ti_3Al ist in der Lage, bei 50 bar H_2 - Druck und 20°C ca. 120 At.-% Wasserstoff zu speichern /28/.

TiAl_3 speichert unter gleichen Bedingungen weniger als 1 At.-% Wasserstoff /28/.

Wenn im ungünstigsten Fall überwiegend TiAl_3 gebildet wird, so binden 3 Al - Atome nur 1 Ti - Atom. Dies dürfte sich bei geringen Aluminium - Anteilen kaum auf die Speicherkapazität

auswirken.

Ob die Aktivierbarkeit bei geringen Al - Anteilen beeinflusst wird, ist nicht bekannt.

6.2.5 Mangan - Anteil /20/

Mangan bewirkt eine wesentlich bessere Aktivierbarkeit von Ferro - Titan, als sie bei reinem FeTi möglich ist. Die Aktivierbarkeit wird mit Mangan aber längst noch nicht so gut wie bei Sauerstoffverunreinigungen.

Fe und Mn werden ausgetauscht, und es bildet sich MnTi.

Um die Bildung von Fe_2Ti zu unterdrücken und damit maximale Speicherkapazität von manganhaltigem Ferro - Titan zu erhalten, sollte ein Ti - Überschuß in der Legierung vorhanden sein.

Mangan beeinflusst erst bei größeren Anteilen die Speicherkapazität. Unter 5 At.-% Mangan bleibt die Kapazität von 100 At.-% erhalten. Zwischen ca. 5 - 10 At.-% Mn sinkt die Speicherkapazität auf etwa 90 At.-% und bei 15 At.-% Mn ist nur noch eine Wasserstoffspeicherkapazität von ca. 80 At.-% vorhanden.

Verändert werden auch die Druck - Konzentrations - Isothermen. Die Druckplateaus verschwinden mit steigendem Mangangehalt immer mehr und gehen schließlich ab etwa 3 - 5 At.-% in eine, über den gesamten Wasserstoffkonzentrationsbereich, ansteigende Funktion ($P_{\text{H}_2} = f(C_{\text{H}_2})$) über.

Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Aktivierbarkeit ist, daß durch das Vorhandensein von Mn die Volumenänderung bei der Metall \rightarrow Hydrid - Umwandlung vergrößert wird.

6.3 Vergleich zwischen erreichter und theoretisch möglicher Speicherkapazität der untersuchten Ferro - Titan - Chargen

Für die untersuchten Ferro - Titan - Chargen sollen hier die theoretisch möglichen Speicherkapazitäten ermittelt werden. Die Chargen 1 - 3 weisen aufgrund desselben Schmelzverfahrens ähnliche Verunreinigungen auf. Charge 4 ist im Graphit - Tiegel erschmolzen worden und daher sauerstoffarm. Charge 5 ist wahrscheinlich auch im Graphit - Tiegel erschmolzen worden, da aufgrund der schlechten Aktivierbarkeit ein niedriger Sauerstoffgehalt angenommen werden kann.

Die stöchiometrischen Zusammensetzungen, bezogen auf 100 At.-% der gesamten Charge, die am wahrscheinlichsten sind und die daraus sich ergebenden theoretischen Speicherkapazitäten, sind in Tabelle 8 zusammengefaßt (vergl. auch Tab. 4,5,6), den aus den Untersuchungen ermittelten Speicherkapazitäten (siehe 5.) gegenübergestellt.

Die errechneten und die gemessenen Wasserstoffspeicherkapazitäten stimmen bei den Chargen 1 - 3 gut überein.

Bei den Chargen 4 und 5 ist die relativ große Abweichung wohl auf die schlechte Aktivierbarkeit zurückzuführen, d.h., die Chargen sind noch nicht vollkommen aktiviert gewesen.

Für Charge 5 ist vom Hersteller auch nur eine Speicherkapazität von 80 At.-% garantiert worden.

6.4 Metallographische Untersuchungen von Ferro - Titan

Um zu erfahren, wie das Gefüge des Ferro - Titans aufgebaut war, und wie es nach der Aktivierung, bzw. während der Aktivierung von Rissen durchzogen wurde, wurden Schliffe von den Ferro - Titan - Proben hergestellt.

Tabelle 8:

	Charge 1	Charge 2
$(\text{Fe}, \text{Mn})_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{1,2}\text{Ti}_2\text{O}_{0,6}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{1,75}\text{Ti}_{2,5}\text{O}_{0,75}$
TiC	$\text{Ti}_{0,04}\text{C}_{0,04}$	$\text{Ti}_{0,062}\text{C}_{0,062}$
TiAl_3	$\text{Ti}_{0,26}\text{Al}_{0,8}$	$\text{Ti}_{0,18}\text{Al}_{0,53}$
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ti}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{43,6}\text{Ti}_{43,6}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{43,68}\text{Ti}_{43,68}$
Ti	$\text{Ti}_{7,7}$	$\text{Ti}_{6,48}$
H ₂ - Speicher- kapazität von $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ti}$ 100 At.-%	87,2	87,36
H ₂ - Speicher- kapazität von $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ti} + \text{Ti}$ (105-110)At.-% (wenn Ti 4At.-%)	91,6 - 95,9	91,7 - 96,1
gemessene H ₂ - Speicher- kapazität in At.-%	94 ± 3	92 ± 3

Fortsetzung siehe S. 58

Fortsetzung von Tabelle 8 (siehe S. 57)

Charge 3	Charge 4	Charge 5
$(\text{Fe}, \text{Mn})_{2,61} \text{Ti}_{3,73} \text{O}_{1,12}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{0,26} \text{Ti}_{0,37} \text{O}_{0,11}$	nicht bekannt
$\text{Ti}_{0,049} \text{C}_{0,049}$	$\text{Ti}_{0,32} \text{C}_{0,32}$	"
$\text{Ti}_{0,43} \text{Al}_{1,3}$	—	"
$(\text{Fe}, \text{Mn})_{43,05} \text{Ti}_{43,05}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{48,71} \text{Ti}_{48,71}$	$(\text{Fe}, \text{Mn})_{50} \text{Ti}_{50}$
$\text{Ti}_{4,54}$	$\text{Ti}_{1,1}$	—
86,1	97,42	ca. 90, da 5 At.-% Mn
90,4 - 94,7	—	—
91 ± 3	90 ± 3	78 ± 3

6.4.1 Schliffherstellung /29/

6.4.1.1 Einbetten

Um vom Ferro - Titan - Pulver Schliffe herstellen zu können, war ein Einbetten desselben nötig. Unter den zur Verfügung stehenden Verfahren wurde das "Kalt" - Einbetten gewählt.

Die Kalteinbettmasse bestand aus einem Monomeren Kunststoff, dem ein Katalysator beigegeben wurde.

Da Ferro - Titan bzw. Ferro- Titan - Hydrid relativ große Härte aufweist, ist es ratsam, die Härte der Einbettmasse auch möglichst hoch zu halten. Dies läßt sich durch keramische Zusätze, wie z.B. Aluminiumoxidpulver, als Härteangleicher, zum Kunststoff erreichen. Hiermit wird ein gleichmäßigerer Abtrag der Schliffoberfläche und somit eine höhere Randschärfe der Ferro - Titan - Körner beim Schleifen und Polieren erreicht. Ohne Härteangleicher kommt es häufig vor, daß der Abtrag der Einbettmasse größer als der der Pulverkörner ist, wodurch die Körner aus der Einbettmasse herausragen und damit nicht mehr plan abgearbeitet werden. Daraus resultieren dann zwangsweise Unschärfen bei Betrachtung unter dem Mikroskop.

Zusätzlich zum Härteangleicher empfiehlt es sich, einen Metallring, z.B. aus VA, miteinzubetten. Dieser Ring unterstützt das Entstehen einer planen Oberfläche beim Schleifen.

6.4.1.2 Schleifen und Polieren

Die Bearbeitung begann mit dem Naßschleifen. Als Schleifmittel wurde SiC in verschiedenen Körnungen von 200 - 800 (ASTM) benutzt.

Daran schloß sich das Polieren mit Diamantpaste mit Körnungen von 6 μm bis 0,25 μm an. Als letzte Stufe wurde schließlich mit Aluminiumoxid (Tonerde) mit Körnungen <0,25 μm bis 0,05 μm vibrationspoliert.

Hydrierte Ferro - Titan - Legierungen sind relativ schwierig zu präparieren. Wegen ihrer Härte und Sprödigkeit werden während des Schleifens und Polierens ständig kleine Partikel aus den Proben herausgebrochen. Daher ist es nötig, über längere Zeiten bei jeder Stufe zu schleifen, bzw. zu polieren, um die Ausbrüche der vorherigen Stufe zu entfernen. Die Ausbrüche werden von Stufe zu Stufe geringer, genauer gesagt kleiner. Bei der letzten Polierstufe, dem Vibrationspolieren, sind die Ausbrüche im wesentlichen unterbunden.

Die Ferro - Titan - Hydrid - Schliffe sind optimal, wenn das Vibrationspolieren ca. 20 - 30 h lang durchgeführt worden ist.

6.4.1.3 Ätzen

Die fertig polierte Schlifffläche zeigt bei Ferro - Titan im allgemeinen kein Gefüge, da das auffallende Licht nahezu gleichmäßig reflektiert wird. Allenfalls erkennt man ein paar Körner. Die geringen Reflexionsunterschiede zwischen den Gefügebestandteilen liegen unterhalb der Wahrnehmbarkeitsgrenze des menschlichen Auges.

Somit muß das Gefüge zur Sichtbarmachung kontrastiert werden. Dies läßt sich durch Ätzen erreichen. Hierbei findet ein Lösungsvorgang statt, bei dem Teile der Oberfläche stärker angegriffen werden als andere.

Hierfür ist das chemische Tauchätzen gut geeignet. Die Probe wird dabei mit der Schlifffläche nach oben in die Ätzlösung getaucht und darin bewegt (gebräuchlichstes Verfahren). Gefügebestandteile mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen werden unterschiedlich stark beeinflusst, was letztlich die Kontrastierung bewirkt.

Als Ätzmittel hat sich eine Lösung bewährt, die aus 80 % H_2O , 15% Salpetersäure (HNO_3 , 1,4 n) und 5% Flußsäure (HF, konzentriert) besteht.

Für Ferro - Titan - Legierungen mit niedrigem Sauerstoffgehalt ist eine Ätzlösung bestehend aus 50 % H_2O , 25 % Kalilauge (KOH, 40 %-ig) und 25% Wasserstoffperoxid zu empfehlen.

6.4.2 Gefügeuntersuchung von Ferro - Titan und Ferro - Titan - Hydrid

Von den, wie vorher beschrieben, präparierten Schliffen wurden mit dem Lichtmikroskop (LM) und auch mit dem Raster - Elektronen - Mikroskop (REM) Fotografien mit Polaroidfilmen gemacht. Das REM bietet den Vorteil der sehr großen Tiefenschärfe.

Bei Abb. 24 handelt es sich um den ungeätzten Schliff der nicht aktivierten Charge 3. Deutlich treten hier die zweiten Phasen hervor, die im wesentlichen aus $(Fe,Mn)_7Ti_{10}O_3$ und Ti bestehen (vergl. Tab. 8).

Abb. 25 stellt denselben Schliff geätzt dar. Deutlich sind neben der zweiten Phase jetzt die Körner der ersten Phase zu erkennen.

Abb. 26 zeigt einen geätzten Schliff von Charge 1. Auch hier sind deutlich die 1. und 2. Phase zu erkennen. Die Körner der ersten Phase treten hier allerdings nicht so häufig auf wie bei Abb. 25.

Die Aufnahmen der Abb. 24,25,26 wurden mit dem Lichtmikroskop im Hellfeld bei 200 - facher Vergrößerung gemacht.

Abb. 27 (Charge 3), 28 (Charge 1) stellen ein teilaktiviertes Granulatkorn dar. Das Gebiet ohne Risse ist nicht hydriert. An diesen Gebieten fällt auf, daß sie fast keine 2.Phase beinhalten. Die Schliffe sind nicht geätzt, weshalb die Körner der 1.Phase kaum sichtbar sind.

Die Aktivierung kommt also an solchen fast einphasigen Gebieten nur sehr langsam voran oder stoppt vielleicht ganz. Dies scheint

der Fall zu sein bei Abb. 29 (Charge 3). Das Granulatkorn ist schon vollkommen aktiviert, bis auf die drei so gut wie einphasigen Gebiete.

Die Abb. 27,28,29 wurden von nicht geätzten Schliffen mit dem Lichtmikroskop bei 200 - facher Vergrößerung gemacht.

Abb. 30 zeigt eine REM - Aufnahme ($V = 260$) desselben Kornes wie bei Abb. 29. Das REM verdeutlicht noch einmal, wie stark die hydrierten Gebiete zerrissen sind.

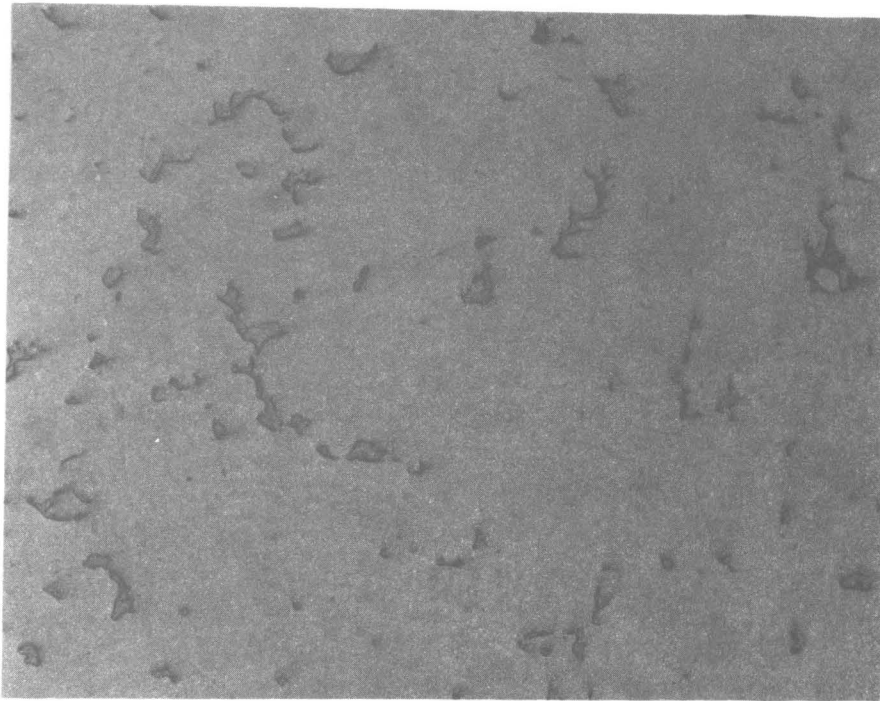
Abb. 31 (Charge 3, $V = 200$) zeigt ein zwar vollkommen gerissenes Korn, aber noch nicht vollkommen hydriertes. Dies ist erst bei Abb. 32 der Fall, die ein sehr stark in kleine Partikel zerrissenes Korn der Charge 3 ($V = 200$) zeigt.

Abb. 33 und Abb. 34 zeigen jeweils ein vollkommen gerissenes und vollkommen hydriertes Granulatkorn der Charge 3 bei 240 - facher Vergrößerung unter dem REM.

Abb. 35 und Abb. 36 zeigen jeweils ein vollkommen hydriertes Ferro - Titan - Korn der Charge 3 bei 1000 - facher Vergrößerung. Deutlich sind Domänen zu erkennen, die die Hydride kennzeichnen.

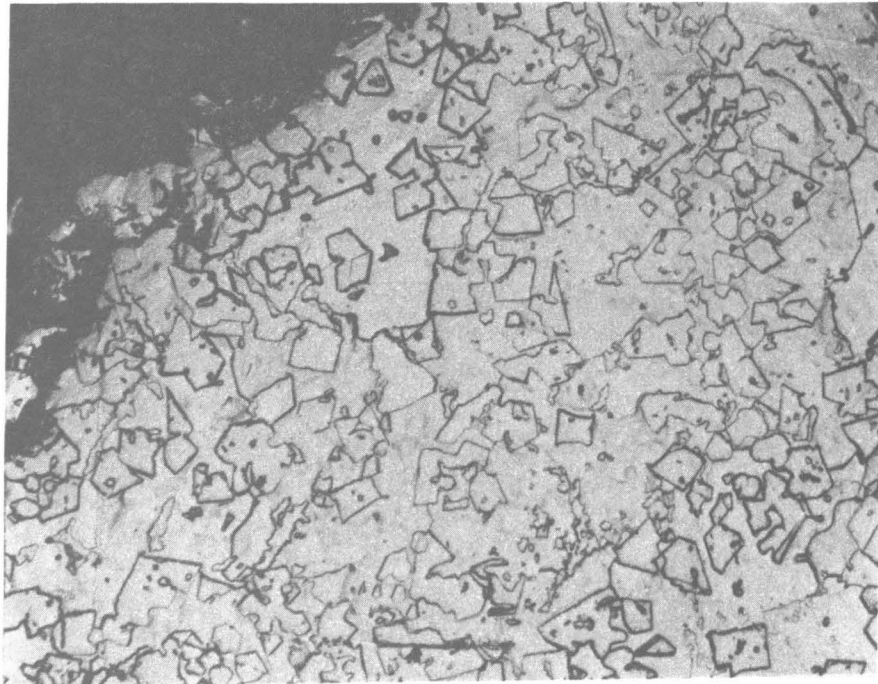
Die Aufnahmen sind mit dem Lichtmikroskop in polarisiertem Licht gemacht worden. Die Domänen konnten erst sichtbar gemacht werden durch etwa 40 - stündiges Vibrationspolieren des Schliffes.

Die Schliffe sind nicht geätzt worden.



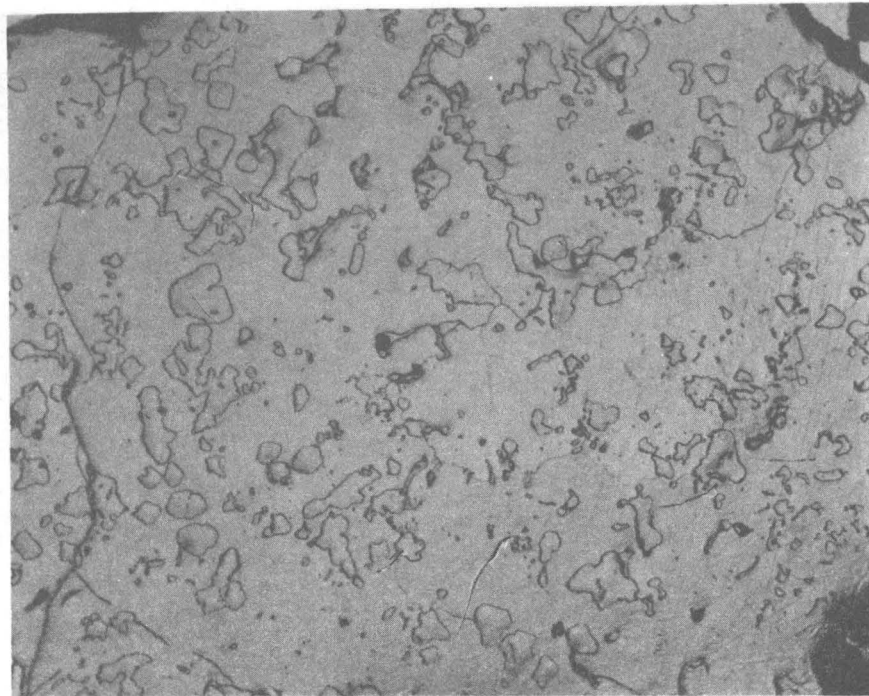
100 μm

Abb. 24: Zweite Phase, $(\text{Fe,Mn})_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ und Ti, im FeTi (Charge 3) nicht aktiviert; ungeätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, $V = 200$.



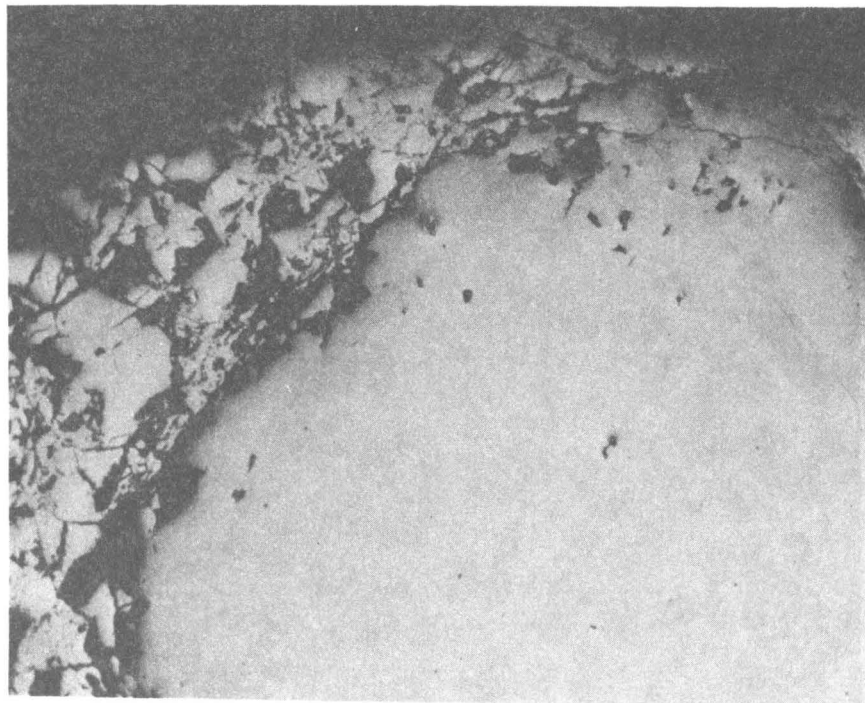
100 μm

Abb. 25: Zweite Phase und Gefügekörner des FeTi (Charge 3), nicht aktiviert; geätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, $V = 200$.



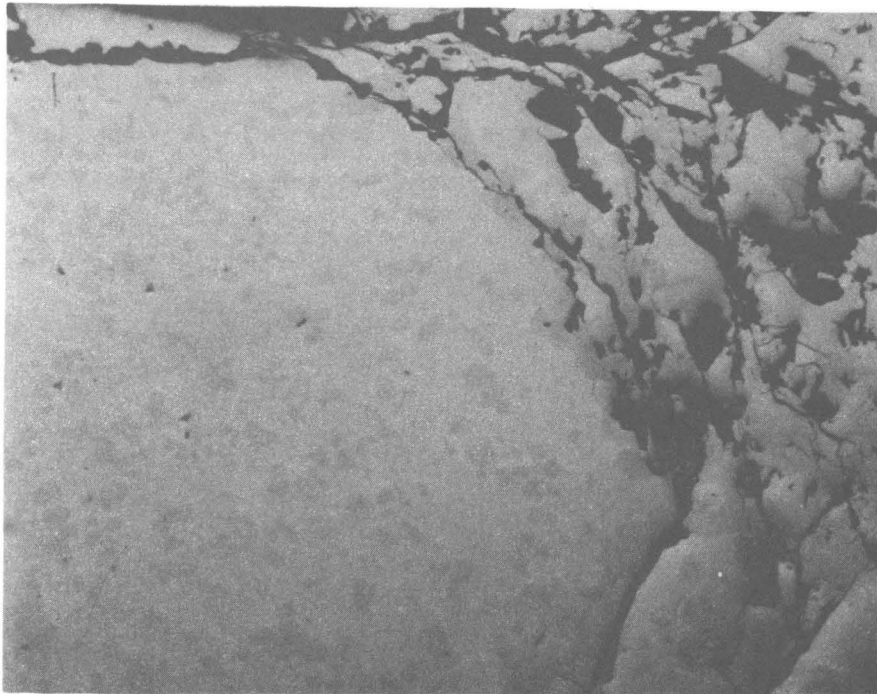
100 μm

Abb. 26: Zweite Phase und Gefügekörner des FeTi (Charge 1), nicht aktiviert; geätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, V = 200.



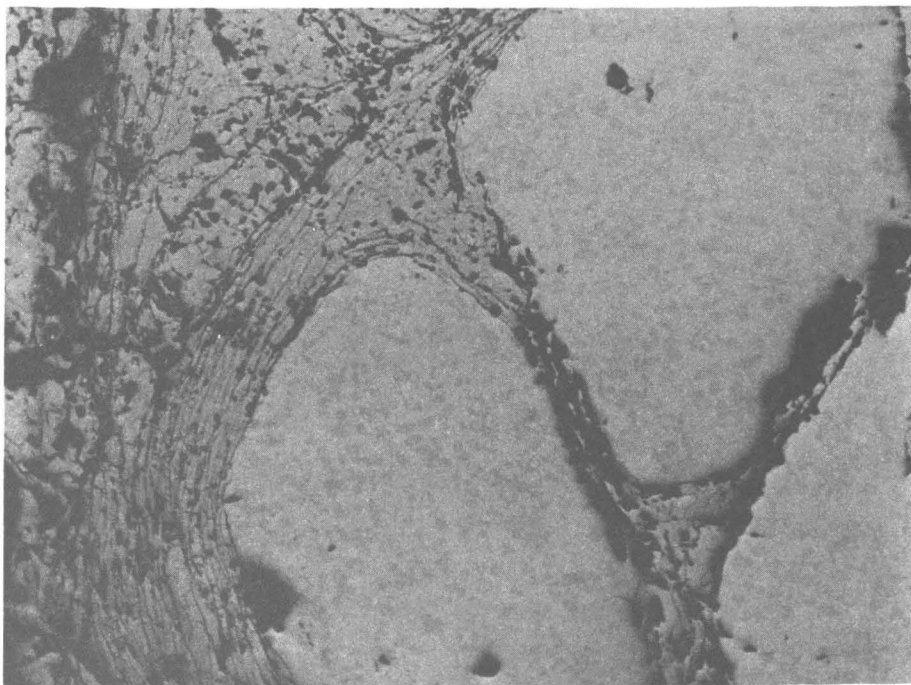
100 μm

Abb. 27: FeTi (Charge 3) teil - aktiviert; ungeätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, V = 200.



100 μm

Abb. 28: FeTi (Charge 1) teil - aktiviert; ungeätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, $V = 200$.



100 μm

Abb. 29: FeTi (Charge 3) teil - aktiviert; ungeätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, $V = 200$.

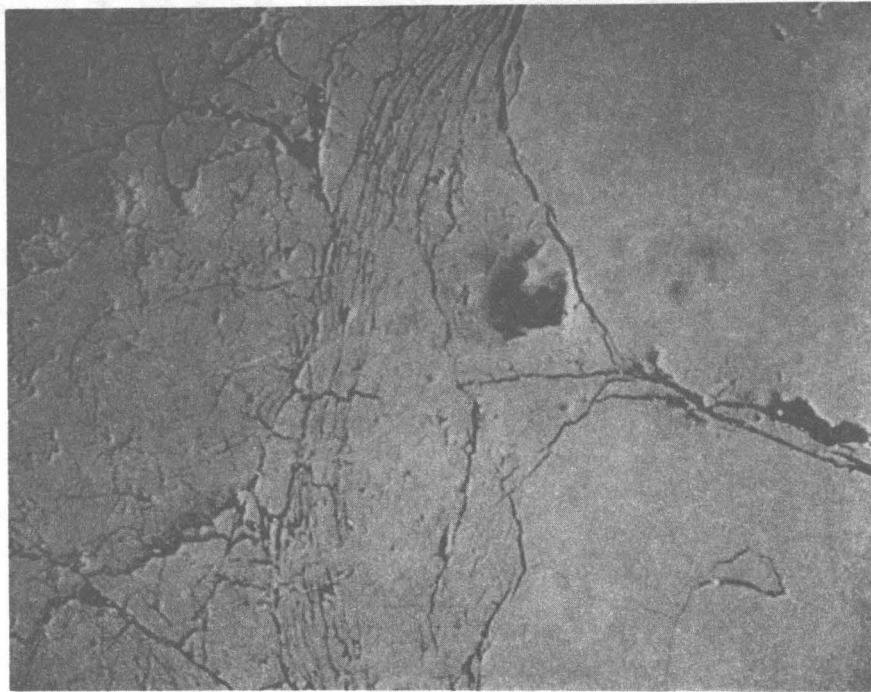


Abb. 30: FeTi (Charge 3) teil - aktiviert ; ungeätzt, REM - Aufnahme, $V = 260$, (selbes Pulverkorn wie bei Abb. 29).

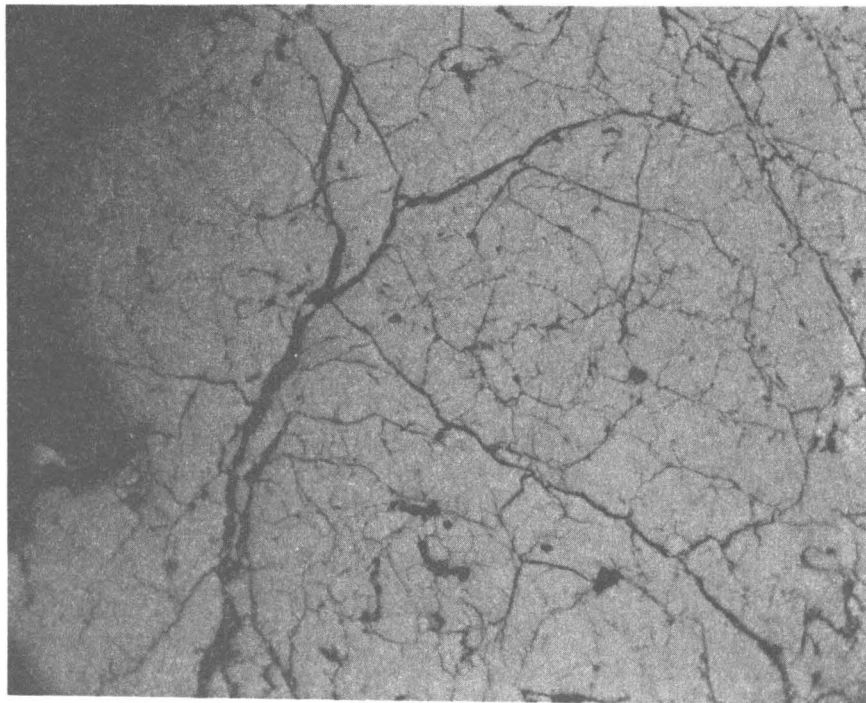
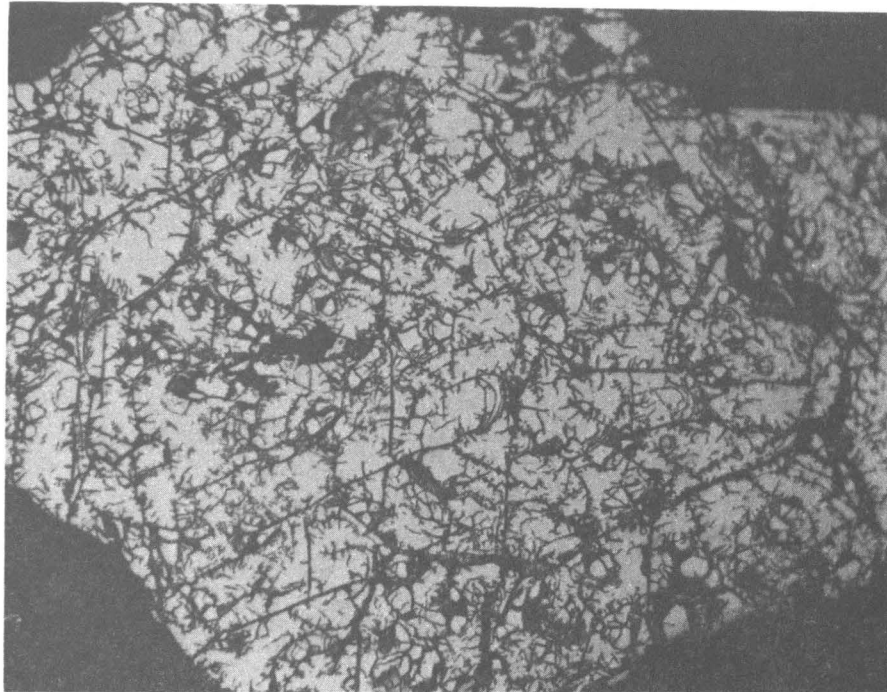
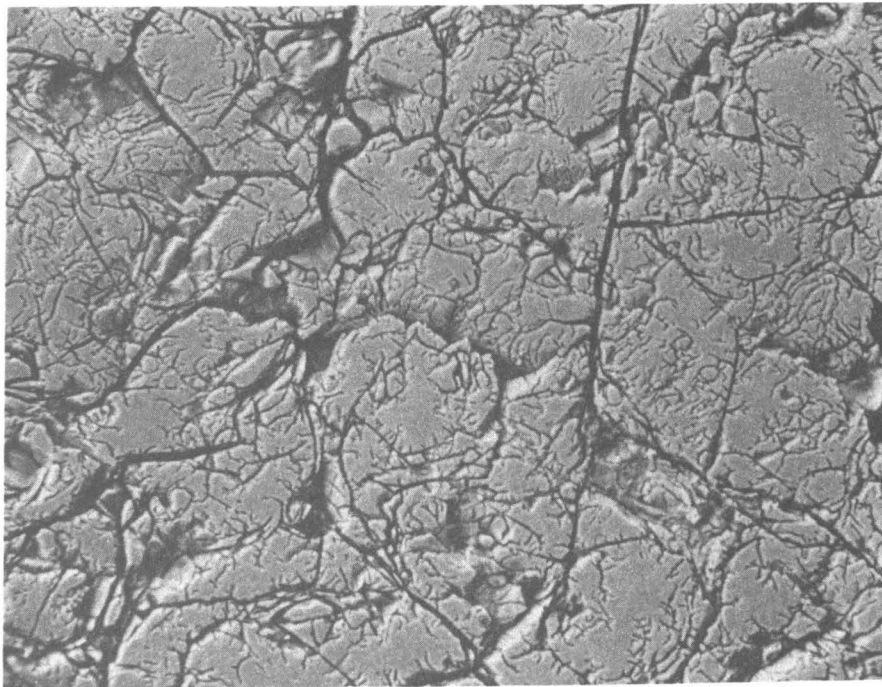


Abb. 31: FeTi (Charge 3) mäßig aktiviert; ungeätzt, LM - Aufnahme, Hellfeld, $V = 200$.



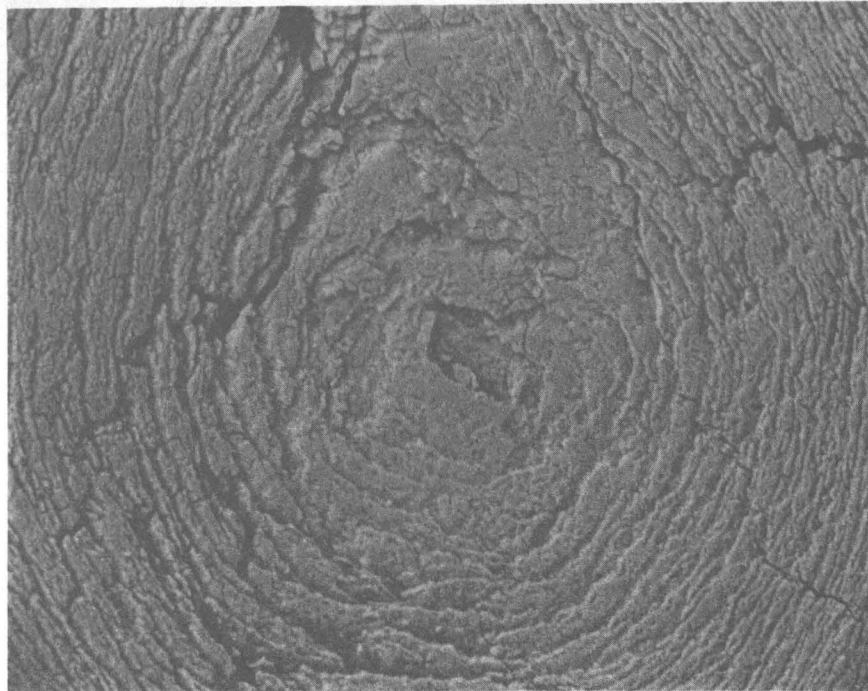
100 μm

Abb. 32: FeTi (Charge 3) vollkommen aktiviert; ungeätzt,
LM - Aufnahme, Hellfeld, $V = 200$.



100 μm

Abb. 33: FeTi (Charge 3) vollkommen aktiviert; ungeätzt,
REM - Aufnahme, $V = 240$.



100 μm

Abb. 34: FeTi (Charge 3) vollkommen aktiviert, Risse zeigen Zwiebelschalencharakteristik (s. 7.3 Aktivierungsmethoden); ungeätzt, REM - Aufnahme, $V = 240$.



50 μm

Abb. 35: FeTi (Charge 3) vollkommen aktiviert und hydriert, Domänen kennzeichnen die Hydride; ungeätzt, LM - Aufnahme, polarisiertes Licht, $V = 1000$.



50 μm

Abb. 36: FeTi (Charge 3) vollkommen aktiviert und hydriert,
Domänen kennzeichnen die Hydride; ungeätzt, LM - Auf-
nahme, polarisiertes Licht, $V = 1000$.

7. Diskussion

7.1 Optimale Materialien

Welche von den fünf untersuchten Chargen optimal ist, hängt vom jeweiligen technischen Verwendungszweck und den daraus resultierenden Kriterien ab.

Hauptkriterium ist in allen Fällen der praktisch erreichbare Wasserstoffgehalt. Von vorne herein, ohne die anderen Kriterien zu kennen, kann man daher sagen, daß die Charge 5 (siehe 5.2.4, Tab. 6) mit einem erreichten Wasserstoffgehalt von nur 78 At.-% (Herstellergarantie 80 At.-%) für keinen technischen Verwendungszweck optimal sein kann. Für die weitere Diskussion scheidet sie daher aus.

Die anderen vier Chargen liegen mit ihrem Wasserstoffgehalt von 90 At.-% bis 94 At.-% relativ dicht zusammen (siehe 5. und 6. Tab. 8). Als günstigste Charge ist nach diesem Kriterium Charge 1 anzusehen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Aktivierbarkeit. Die Aktivierbarkeit war am einfachsten durchführbar bei den Chargen 1 und 2 (siehe 5.2.1). Etwas größer war der Aufwand bei Charge 3 (siehe 5.2.2 - 4). Charge 4 mußte mit einer elektrisch beheizten Wärmequelle aktiviert werden (siehe 5.2.4). Der erreichte Wasserstoffgehalt war zwar noch gut, lag aber doch um fast 10 % unter dem möglichen. Dies deutet auch auf eine mäßige Aktivierbarkeit hin.

Die Wasserstoffabgabe muß ebenfalls als ein wichtiges Kriterium gesehen werden. Sie bedeutet hier, wieviel Wasserstoff ohne besonderen Aufwand entnommen werden kann.

Hierüber sind keine eigenen Untersuchungen gemacht worden, so daß hierzu die Ergebnisse anderer, z.B. von Reilly und Wiswall /6/ herangezogen werden müssen.

Wie in 6. gezeigt, liegt bei den Chargen 1 - 3 ein Titanüberschuß vor, der dazu beiträgt, daß der Wasserstoffgehalt

zwar erhöht, andererseits die Wasserstoffabgabe aber erniedrigt wird. Der vom Titan gelöste Wasserstoff kann nur durch hohe Temperaturen (über 300°C /11/) und Evakuieren (Titan speichert den Wasserstoff im Unterdruckbereich) gewonnen werden. Der vom Titan gelöste Wasserstoffgehalt liegt zwischen 5 und 10 At.-%. Bei diesem Kriterium schneidet die Charge 4 am besten ab.

Diese drei aufgeführten Kriterien gelten im Prinzip für jeden technischen Verwendungszweck, da sie die Ökonomie der jeweiligen Charge beschreiben.

Eine, wenn auch untergeordnete Rolle, spielen Kriterien, wie das Verhalten bei der Wasserstoffaufnahme und -abgabe, das durch die Druck - Konzentrations - Isothermen charakterisiert ist.

Je nach technischer Anwendung können noch weitere, die Bewertung der Chargen beeinflussende Kriterien auftreten.

In Tabelle 9 sind die drei wichtigsten Kriterien mit der jeweiligen Bewertung für jede Charge dargestellt. Diejenige, mit der niedrigsten Punktzahl und damit von den untersuchten Chargen die optimale, ist Charge 1.

Tabelle 9: Ermittlung der optimalen Charge

Kriterium	Charge 1	Charge 2	Charge 3	Charge 4	Charge 5
Wasserstoff- gehalt	gut	noch gut	noch gut	noch gut	nicht genügend
Aktivier- barkeit	sehr gut	sehr gut	gut	aus- reichend	"
Wasserstoff- abgabe	aus- reichend	aus- reichend	aus- reichend	gut	gut
Punktzahl (siehe Pkte- schlüssel)	7	8	9	9	12

Punkteschlüssel: 1: sehr gut
2: gut
3: noch gut
4: ausreichend
5: nicht genügend

7.2 Optimale Korngrößen

Die Zusammensetzung der Korngrößen ist wichtig für die Pulverdichte und damit für das vom Ferro - Titan benötigte Behältervolumen bei gleicher Masse.

Die größte Pulverdichte konnte mit einer Korngrößenzusammensetzung wie in Tabelle 10 erreicht werden. Die Pulverdichte betrug hierbei ca. $4,0 \text{ g/cm}^3$. Wurden z.B. nur die Korngrößen $>100 \text{ }\mu\text{m}$ und $<800 \text{ }\mu\text{m}$ der in Tabelle 10 aufgeführten Korngrößen zusammengeschüttet, so betrug die Pulverdichte ca. $3,2 \text{ g/cm}^3$.

Tabelle 10: Korngrößenverteilung bezogen auf 100 g Probe

<u>Korngrößen</u> μm	<u>Menge</u> g
< 100	10,6
100 - 500	38,2
500 - 800	12,4
800 - 1000	10,4
1000 - 1250	10,0
1250 - 1600	18,4

Alle untersuchten Proben der Chargen 1-5 hatten diese Korngrößenzusammensetzung. Bei Charge 5 waren allerdings keine Korngrößen $<1000 \text{ }\mu\text{m}$ vorhanden.

Die Zusammensetzung wie in Tabelle 10 hat sich als günstig für die Aktivierung erwiesen. Eine Probe von Charge 1, bei der alle Korngrößen $<100 \mu\text{m}$ und $>800 \mu\text{m}$ fehlten, zeigte nicht den Effekt wie eine Probe mit der Zusammensetzung die in Tabelle 10 aufgeführt ist (siehe 5.2.1). Dies läßt sich wohl u.a. auf das Fehlen von kleinen Körnern (kleine Körner leiten die Aktivierung u.U. ein (chargenabhängig), siehe 7.3), die geringe Pulverdichte und damit auf den geringen Kontakt der Pulverkörner untereinander zurückführen. Der Kontakt und die Verteilung ist wichtig für den Wärmeübergang zwischen den Körnern, der wohl ein wesentlicher Faktor für die Aktivierung ist (s. 7.3).

7.3 Aktivierungsmethoden

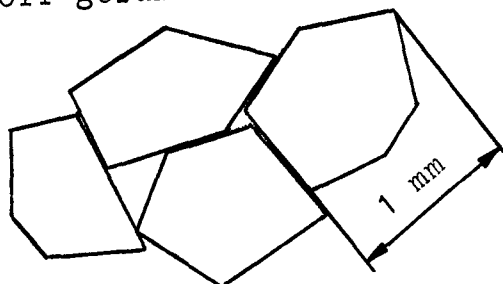
Die Diffusion von Wasserstoff in FeTi, bzw. FeTiH ist, wie bereits in 3.1.1 gezeigt, sehr langsam im Vergleich zu z.B. Nb, bzw. NbH /19/.

Die Zeit, die der Wasserstoff benötigt, um eine bestimmte Strecke im FeTi zurückzulegen, wird umso kürzer, je höher die Temperatur ist. Dies hängt, wie bereits in 3.1.1 gezeigt, mit der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D zusammen:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_A/k \cdot T) \quad /16/$$

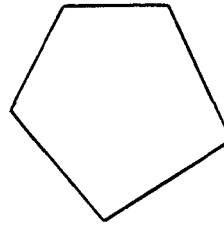
Die Diffusionszeit ergibt sich aus: $\tau \approx a^2/D$, wobei a die Diffusionsstrecke ist (siehe 3.1.1).

Für FeTi - Körner mit einem Druckmesser von 1 mm Durchmesser ergeben sich für 300 K und 600 K folgende Diffusionszeiten, bis sie mit Wasserstoff gefüllt sind:



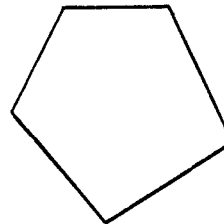
300 K: $D = 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /16/

$$\underline{\tau \approx \frac{10^{-2} \text{ cm}^2}{3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2} \text{ s} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ s}}$$



600 K: $D = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /16/

$$\underline{\tau \approx \frac{10^{-2} \text{ cm}^2}{5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2} \text{ s} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ s}}$$

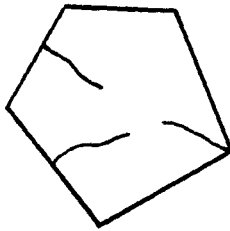


Die Zeit, um ein FeTi - Korn mit 1 mm Durchmesser mit Wasserstoff zu beladen, ist also bei 300 K um den Faktor 10^4 mal länger als bei 600 K. Allerdings ist der Gleichgewichtsdruck (vergl. 3.1, Abb. 7) bei 600 K so hoch, daß bei dem zur Verfügung stehenden Druck von ca. 60 bar nur wenige At.-% Wasserstoff gelöst werden.

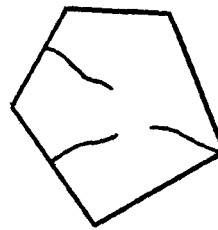
Kühlt man eine bei 600 K mit rd. 5 At.-% Wasserstoff gefüllte FeTi - Probe auf 300 K ab, so kommt es zur Rißbildung /6,20,30/. Durch mehrmaliges Aufheizen auf 600 K, Füllen mit Wasserstoff und wieder Abkühlen auf 300 K (siehe 4. Problemstellung), steigert man den Prozeß der Rißbildung, der schließlich zu einer starken Verkleinerung der Körner führt (siehe 6.62, Abb. 27-36). Die Risse beginnen an der Oberfläche des Kornes und pflanzen sich weiter fort, quer durch das gesamte Korn. Der Wasserstoff beginnt nun von den Rissen aus ins Korn zu diffundieren. Für ein maximal zerrissenes Korn ist die Diffusionszeit sehr viel geringer. Die Diffusionsstrecken werden so klein, daß τ nur noch $\tau \approx 10^3 \text{ s}$ ist.

Die nachfolgende Darstellung soll den Prozeß der Rißbildung verdeutlichen.

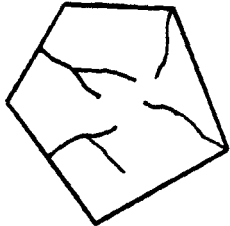
300 K:



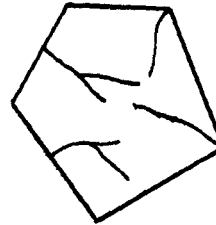
600 K:



300 K:

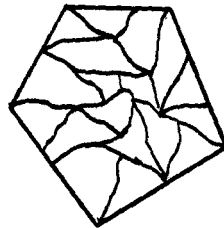


600 K:



usw.

Maximale Rißbildung:



Bei 300 K und einem τ von $\tau \approx 10^3$ s ergibt sich eine Diffusionsstrecke:

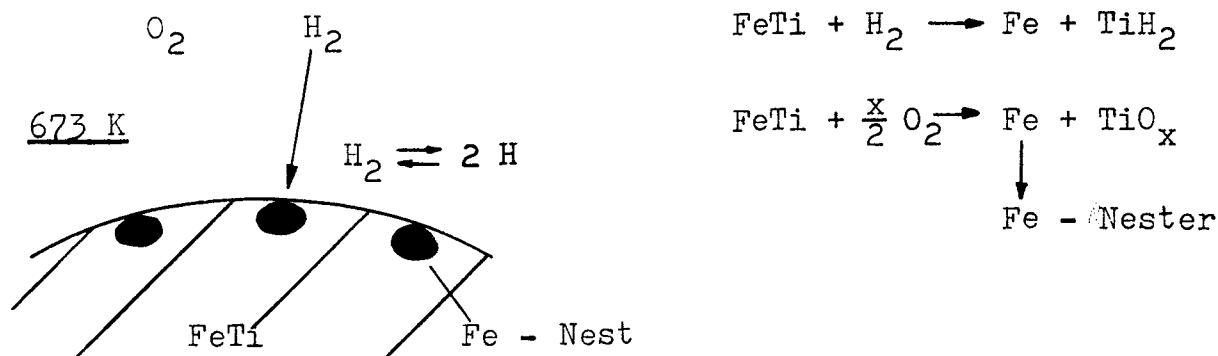
$$a \approx \sqrt{\tau \cdot D} = \sqrt{10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-12}} \text{ cm}$$

$$\underline{\underline{a \approx 0,5 \text{ } \mu\text{m}}}$$

D.h. also, ein FeTi - Korn mit 1 mm Durchmesser läßt sich auch bei 300 K in sehr kurzer Zeit mit Wasserstoff beladen, wenn es stark zerrissen ist ($a \approx 0,5 \text{ } \mu\text{m}$), obwohl der Diffusionskoeffizient relativ groß ist.

Es bietet sich aber auch noch eine andere Aktivierungsmöglichkeit. Oberflächenanalysen haben ergeben /20,31,32/, daß das Ausheizen einer FeTi - Probe bei ~ 673 K, unter einer Wasserstoffatmosphäre mit einem geringen Anteil Sauerstoff, eine Oberflächensegregation von Ti und Fe bewirkt /30,31/. Danach wandern Ti - Atome in eine äußere Schicht und reagieren mit Sauerstoff oder Wasserstoff, wobei sich Eisenatomnester in einer darunterliegenden Schicht bilden und als Katalysator für die Dissoziation des Wasserstoffs wirken können.

Die nachfolgende Darstellung soll diesen Effekt verdeutlichen:



Der Wasserstoff ist aufgrund des katalytischen Effekts der Eisenatomnester bei der Dissoziation von H_2 in der Lage, auch bei niedrigeren Temperaturen (300 K) ins $FeTi$ - Korn einzudringen. Dazu kommt jedoch die Notwendigkeit, die Pulverkörner soweit zu zerkleinern, daß der Diffusionsprozeß in ausreichend kurzer Zeit zur vollständigen Beladung führen kann.

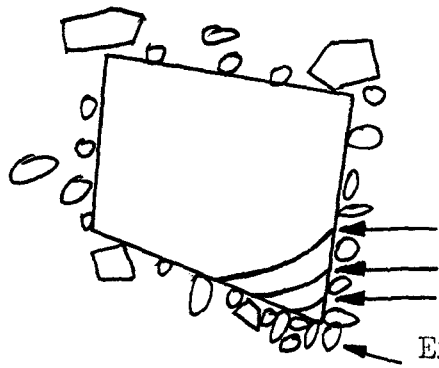
Da die Chargen 1 und 2 aber nicht eines Ausheizens bedurften, scheint die Bildung von Eisenatomnestern zwar günstig, aber nicht unbedingt notwendig zu sein.

Allerdings könnte die, aufgrund der relativ hohen Sauerstoffgehalte aufgetretene Bildung von $Fe_7Ti_{10}O_3$, während des Erstarrens der Schmelze dazu geführt haben, daß einige Fe - Atome ungebunden blieben in der unmittelbaren Nähe von $Fe_7Ti_{10}O_3$ - Molekülen, da ja mehr Ti - Atome als Fe - Atome zur Bildung dieses Moleküls benötigt wurden. Der hohe Titanüberschuß und der relativ hohe Sauerstoffanteil bürgen für die Bildung von Titanoxiden und $Fe_7Ti_{10}O_3$ /20/ und damit wohl auch für die Entstehung von freien Eisenatomen.

Die Aktivierung der Proben lief dann von den Körnern, bei denen die Bedingung: ungebundene Eisenatome unter einer dünnen Oxid-

schicht, vorlag, weiter zu den anderen Körnern. D.h., die Körner, die die Bedingung erfüllten, nahmen Wasserstoff auf, begannen aufzureißen (Sprödbbruch) und nahmen dadurch schneller auf, während sie sich stark erhitzen. Durch die Hitzeentwicklung wurde bei den umliegenden Körnern die Beladung induziert, vor allem durch Erhöhung der Permeationsrate des Wasserstoffs.

Die Aktivierung der umliegenden Körner ist stark abhängig von der Korngrößenverteilung der Probe. Die Aktivierung geht vornehmlich von kleinen Körnern aus, da diese schneller mit Wasserstoff gefüllt sind als große Körner, aufgrund der kleinen Diffusionsstrecken. Diese kleinen Körner ($\ll 100 \mu\text{m}$) erhitzen sich daher auch viel stärker.



(vergl. Abb. 37 und 38)

Aktivierungsfronten

Erhitzen des großen Korns durch umliegende kleine Körner

Bei einer günstigen Korngrößenverteilung werden also die großen Körner von den kleinen erhitzt. Die Aktivierung pflanzt sich im großen Korn frontenweise von außen nach innen fort (Zwiebelschaleneffekt, siehe 6.4.2, Abb. 27-30, 34). Es kommt zu einer Selbstaufheizung der Probe aufgrund der schnellen Beladung der kleinen Körner.

Ist die Korngrößenverteilung ungünstig, d.h., sind nicht genügend kleine Körner vorhanden, die den Aktivierungsprozeß durch Selbstaufheizung in Gang setzen können, so muß entweder lokal geheizt werden, z.B. mit einer elektrisch geheizten Wärmequelle (siehe 5.2.4) oder durch zumischung von LaNi_5 - Körnern (siehe 5.2.3) oder von außen geheizt werden durch z.B. einen Ofen (siehe 5.2.2).

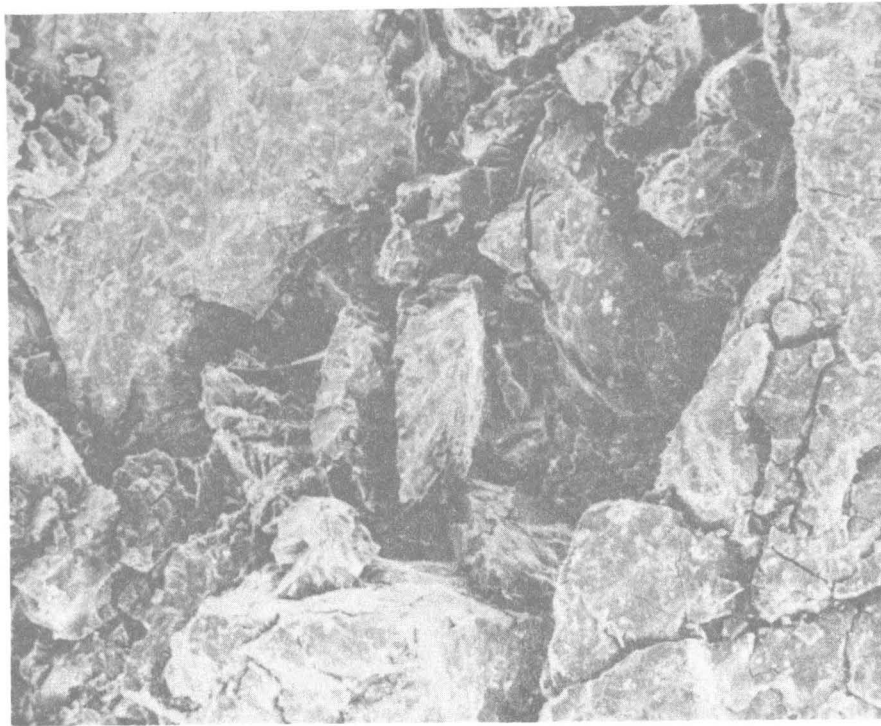


Abb. 37: REM - Aufnahme, $V = 130$

200 μm

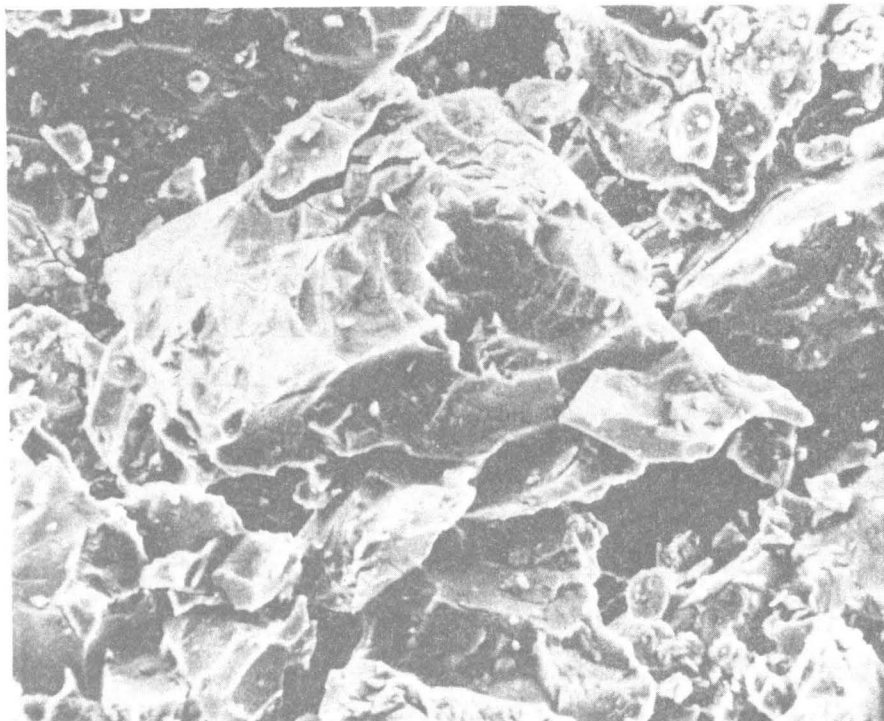


Abb. 38: REM - Aufnahme, $V = 440$

50 μm

Die Abb. 37 und 38 zeigen aktivierte FeTi - Körner der Charge 1 mit einer günstigen Korngrößenverteilung und einem guten Kontakt der Körner untereinander.

Parameter für die Aktivierung sind also:

- Oberfläche

Die Oberfläche ist abhängig von der Legierungszusammensetzung und auch von der Gasphase (H_2 u. O_2), die wichtig ist für die Oberflächensegregation.

- Diffusion

Die Diffusion ist die bestimmende Größe für die Geschwindigkeit des Wasserstoffs im FeTi. Sie steigt mit zunehmender Temperatur.

- Korngrößenverteilung

Bei günstiger Korngrößenverteilung kann es zur Selbstaufheizung bei entsprechender Legierungszusammensetzung kommen. Eine Selbstaufheizung hat auch eine Verkürzung der Diffusionszeit zur Folge.

- Legierungszusammensetzung

Die Legierungszusammensetzung bestimmt auch das Verhalten der Rißbildung während der Wasserstoffaufnahme (z.B. Zwiebelschaleneffekt).

Um die Abhängigkeit der Aktivierung von der Korngrößenverteilung noch besser zu verdeutlichen, ist in Abb. 39 die Diffusionszeit für die Beladung für verschieden große FeTi - Körner in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Bei Charge 3 war der Effekt der Selbstaufheizung nicht mehr, bzw. erst bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zu beobachten (siehe 5.2.2). Entscheidend war hier wohl, daß der Titanüberschuß nicht so groß war wie bei Charge 1 und 2 und damit wohl die Wahrscheinlichkeit für Eisenatomnester unter dünnen Titan - Oxid - bzw. $Fe_7Ti_{10}O_3$ - Schichten geringer war. Dies mußte zur Folge haben, daß auch weniger Körner zum Effekt der Selbstaufheizung beitragen konnten.

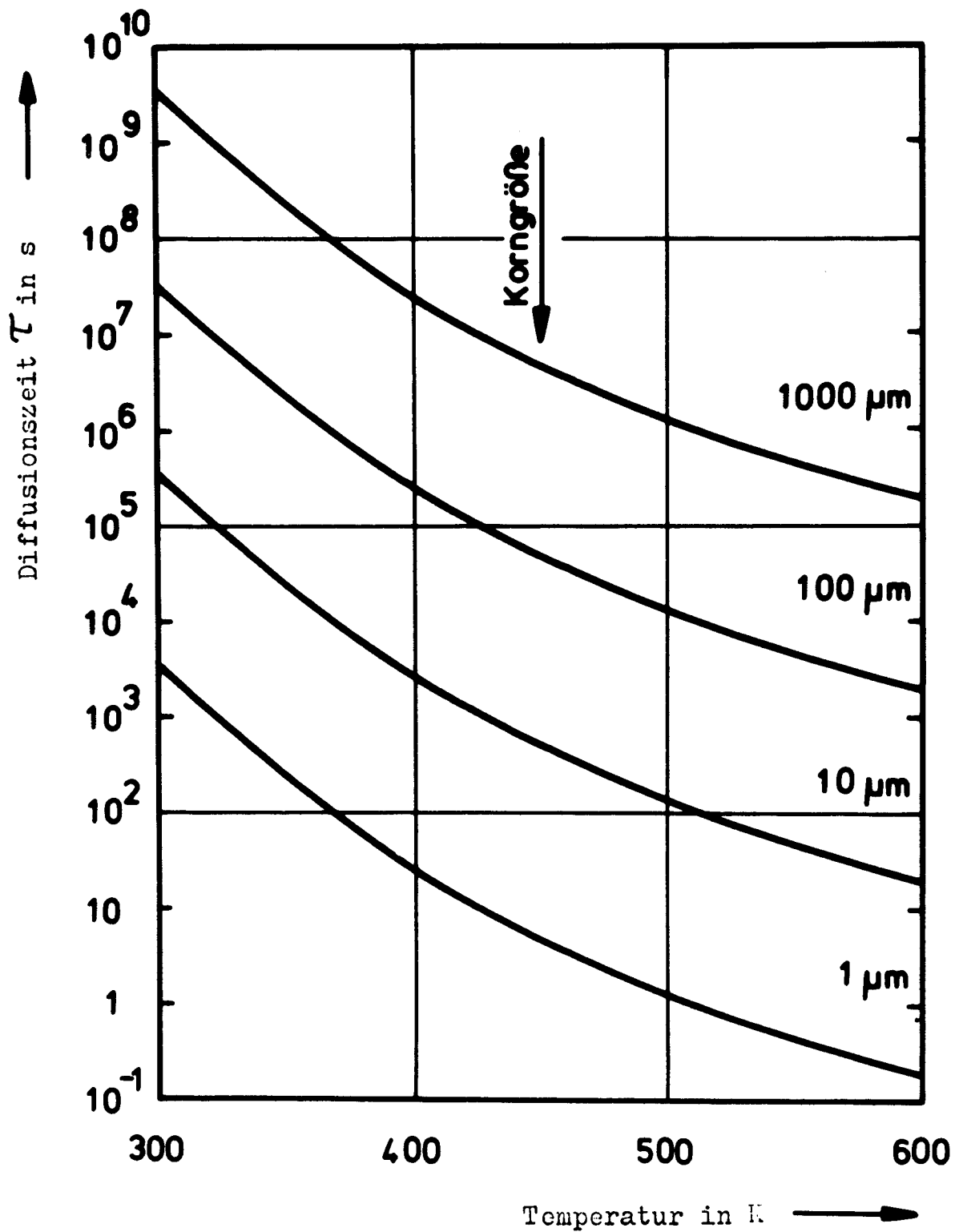


Abb. 39: Die Diffusionszeit τ als Funktion von der Temperatur für FeTi

Ein ähnlicher Effekt der Charge 3 wie bei den Chargen 1 und 2 konnte durch Zulegieren von LaNi_5 - Körnern erreicht werden (siehe 5.2.3). Die LaNi_5 - Körner nahmen, wie die FeTi - Körner mit freien Fe - Atomen, bei Raumtemperatur Wasserstoff auf und dienten als Wärmequellen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Aktivierung umso besser wurde, je kleiner die LaNi_5 - Körner waren und je größer ihre Verteilung in der Probe war.

Daraus läßt sich ableiten, daß bei den Chargen 1 und 2 die Aktivierung vornehmlich von kleinen Körnern (wahrscheinlich $< 100 \mu\text{m}$) ausging und diese wesentlich häufiger vorlagen, als LaNi_5 - Körner in der Charge 3, da die Wärmeentwicklung mit den LaNi_5 - Körnern wesentlich geringer war und die Aktivierungszeit wesentlich länger.

Die sehr gute Aktivierungsmethode mit einer elektrisch geheizten Wärmequelle (siehe 5.2.4) basiert praktisch auf derselben Funktionsweise wie bisher beschrieben. Die elektrische Wärmequelle erhitze die umliegenden FeTi - Körner so stark, daß der Wasserstoff aufgrund der erniedrigten Permeationsbarriere eindringen konnte.

Verstärkend wirkte hierbei wohl mit, daß das Ferro - Titan bei höheren Temperaturen in der Lösungsphase (α -Phase) endothermes Verhalten zeigt /33/, d.h., die Wasserstofflöslichkeit bei höheren Temperaturen zunimmt. So beträgt der mögliche Wasserstoffgehalt unter 60 bar Wasserstoffatmosphäre bei 230°C ca. 0,8 At.-% und bei 400°C bereits 1,6 At.-% /33/.

Da die elektrische Wärmequelle aber eine Temperatur von ca. 800°C besaß, war bei dieser Temperatur der Wasserstoffgehalt wahrscheinlich noch weit höher. In den, die elektrische Wärmequelle umgebenden Körnern, war dann wohl soviel Wasserstoff gelöst, daß sie nach Ausschalten der elektrischen Wärmequelle durch rasches Abkühlen einen α - β - Phasenübergang erfuhren (β -Phase: geordnete Hydridphase) unter Beibehaltung des Wasserstoffdrucks.

Nach Bildung größerer Mengen β -Phase kam es, da die β -Phase eine Volumenaufweitung gegenüber der α -Phase erfährt, zu starken Spannungen im Festkörper (die β -Phase hat im Vergleich zum FeTi eine Volumenänderung $\Delta V/V$ von ca. 10^{-3} pro At.-% Wasserstoff zur Folge /33/(starker Effekt)). Dies hatte vermutlich ein Aufreißen des Gitters zur Folge, da es die Spannungen wohl nicht mehr auffangen konnte.

Dieser Effekt trat auch bei anderen Aktivierungsmethoden auf, war aber nicht so stark (siehe z.B. Aktivierung mit LaNi_5 -Körnern), da die Bildung von β -Phase dort sehr viel langsamer vonstatten ging und damit das erste Aufreißen des Gitters dort sehr viel später erfolgte.

Wenn die Wasserstoffkonzentration durch die β -Ausscheidungen ca. 5 At.-% beträgt, dann ist erfahrungsgemäß mit einer Zerstörung der Gittermatrix zu rechnen /33/.

Die Aktivierung pflanzte sich bei der Methode mit der elektrischen Wärmequelle dann von Korn zu Korn fort, genauso wie bei den anderen Aktivierungsmethoden. Diese Methode brachte auch bei den relativ schwer aktivierbaren Chargen 4 und 5 gute Ergebnisse.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben (siehe 5.2) konnte die Aktivierung beschleunigt werden durch Ausheizen der Proben unter Vakuum auf ca. 120°C bis 140°C .

Eine Veränderung der Proben, z.B. eine Oberflächensegregation, dürfte bei diesen relativ niedrigen Temperaturen nicht erfolgt sein /30,31/. Vielmehr dürfte hier ein Ausheizen des an den Kornoberflächen adsorbierten Wassers erfolgt sein. Wasser ist selbst noch nach langer Evakuierung bei Raumtemperatur vorhanden. Es läßt sich aufgrund der großen Oberfläche des Pulvers /8/ nur durch Ausheizen entfernen.

Für den Wasserstoff stellt ein solcher dünner Wasserfilm natürlich ein Hindernis dar, wie die Untersuchungen ohne Ausheizen

gezeigt haben. Bei ausgeheizten Pulvern beginnt die Aktivierung sofort und pflanzt sich auch sofort von Korn zu Korn fort.

8. Zusammenfassung

Legierungen der Zusammensetzung

- $\text{Fe}_{0,430} \text{Ti}_{0,536} \text{Mn}_{0,018} \text{C}_{0,0004} \text{Al}_{0,008} \text{O}_{0,006}$
- $\text{Fe}_{0,436} \text{Ti}_{0,529} \text{Mn}_{0,0183} \text{C}_{0,00062} \text{Al}_{0,0053} \text{O}_{0,0075}$
- $\text{Fe}_{0,438} \text{Ti}_{0,518} \text{Mn}_{0,0186} \text{C}_{0,00049} \text{Al}_{0,013} \text{O}_{0,0112}$
- $\text{Fe}_{0,471} \text{Ti}_{0,505} \text{Mn}_{0,0187} \text{C}_{0,0031} \text{Al}_{<0,0001} \text{O}_{0,0011}$
- $\text{Fe}_{0,45} \text{Ti}_{0,5} \text{Mn}_{0,05} \text{C}_x \text{Al}_y \text{O}_z$ (von dieser Legierung sind die Anteile C, Al und O unbekannt) und
- LaNi_5 wurden mit Wasserstoff beladen.

Dabei wurde die Beladungskinetik als Funktion der Temperatur, des Wasserstoffgasdrucks, der Korngrößenverteilung und zum Teil auch bei Mischung von FeTi und LaNi_5 untersucht.

Ziel der Untersuchungen war, ein tieferes Verständnis des Erstbeladungsprozesses ("Aktivierung") zu erreichen, damit der technische Einsatz dieser Legierung als Wasserstoffspeichermaterial gewährleistet werden kann.

Ergebnisse

1. Entscheidend für die Aktivierung ist die Einleitung einer optimalen Rißbildung in den ursprünglichen Körnern von rund 0,01 mm Durchmesser bis 1,6 mm Durchmesser. Dies wurde anhand von Lichtmikroskop - und Rasterelektronenmikroskop - Untersuchungen analysiert.

2. Wichtig erscheint ein gewisser Sauerstoffgehalt

a) Erniedrigung der Permeationsbarriere an der Oberfläche

- Die, aufgrund gewisser Sauerstoffgehalte, aufgetretene Bildung von $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ während des Erstarrens der Schmelze, könnte dazu geführt haben, daß in unmittelbarer Nähe dieser Oxide wahrscheinlich Eisenatomnester gebildet worden waren, die, wenn sie sich nahe an der Oberfläche befanden, als Katalysator für die Dissoziation des Wasserstoffs gewirkt haben könnten.

Aufgrund des katalytischen Effekts der Eisenatomnester bei der Dissoziation von H_2 war der Wasserstoff in der Lage, auch bei niedrigen Temperaturen (300 K) in die Ferro - Titan - Körner einzudringen.

b) Auslösung der Rißbildung

- Die Korngrenzen der Phase $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ dienen bevorzugt zur Rißbildung während der Hydrierung.
- Durch die Mikrorißbildung entstehen saubere Oberflächen, die den Austausch von Wasserstoff zwischen Hydrid und Gasphase erleichtern. Ferner erfolgt die Hydrierung bzw. Dehydrierung umso schneller, je mehr Risse vorhanden sind, da damit die Diffusionswege kürzer werden.

3. Aktivierung mittels Selbstaufheizungseffekt

a) Selbstinduzierung der Rißbildung ist möglich, bei bestimmter Legierungszusammensetzung und günstiger Korngrößenverteilung.

- Bei genügend kleinen Körnern führt eine genügend erniedrigte Permeationsbarriere an ihrer Oberfläche zur Selbstaufheizung dieser Körner und bei günstiger Korngrößenverteilung, d.h., wenn genug kleine Körner vorhanden sind, die sich selbst aufheizen, sogar zur Aufheizung der gesamten Probe. Hierbei wird eine Beladung induziert, vor allem durch Erhöhung der Permeationsrate des Wasserstoffs.

b) Aktivierung durch beigemischte LaNi_5 - Körner

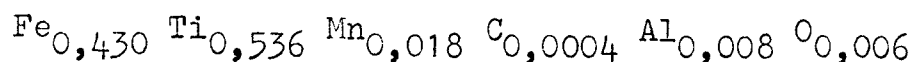
- Bei ungünstiger Korngrößenverteilung, d.h., wenn nicht genügend kleine Körner vorhanden sind, die sich selbst aufheizen, erreicht man die Selbstaufheizung durch Zumischen gewisser Mengen LaNi_5 - Körner ($\varnothing < 100 \mu\text{m}$). Die Aufheizung der Probe wird hierbei durch die Selbstaufheizung der LaNi_5 - Körner bei Wasserstoffaufnahme erreicht.

4. Aktivierung mittels einer lokalen elektrisch geheizten Wärmequelle

- Aufgrund der hohen Temperatur (ca. 800°C) der lokalen Heizung, wird das endotherme Verhalten des Ferro - Titans, das sich bei höheren Temperaturen in der Lösungsphase (α - Phase) zeigt, zusätzlich zur Aktivierung ausgenutzt. In den die eingeschaltete Heizung umgebenden Körnern, wird soviel Wasserstoff gelöst, daß nach Ausschalten der Heizung durch rasches Abkühlen zum Teil die Bildung von β - Phase erreicht wird, unter Beibehaltung des Wasserstoffdruckes. Da die β - phase eine Volumenaufweitung gegenüber der α - Phase erfährt, kommt es zum Aufreißen des Gitters. Mit dieser Methode konnten auch bei den wegen der sehr niedrigen Sauerstoffgehalte relativ schwer aktivierbaren Ferro - Titanlegierungen gute Ergebnisse erzielt werden.

5. Optimale Charge

- Aufgrund ihrer sehr leichten Aktivierbarkeit (Selbstaufheizungseffekt) und relativ hohen Wasserstoffaufnahmekapazität ist die Legierung



als optimal für die technische Verwendung anzusehen. Dabei ist der C - und Al - Gehalt vermutlich nebensächlich, der Mn - und O - Gehalt entscheidend.

Für die Anregungen und klärenden Diskussionen zu dieser Arbeit, möchte ich Herrn Prof. H. Wenzl und Herrn K.-H. Klatt danken, Herrn Prof. D. Schmitz für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Ferner gilt mein Dank den Herren G. Arnold und N. Wachendorf, die durch zahlreiche Diskussionen und Vorschläge mitgeholfen haben.

Frau E.M. Würtz danke ich für die Hilfe bei der metallographischen Untersuchung.

Ich danke weiterhin allen Mitarbeitern, die zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben.

Literaturverzeichnis

- /1/ Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT),
Neuen Kraftstoffen auf der Spur, Bonn 1974
- /2/ M. Schaffrath, Wasserstoff als Treibstoff für Verbrennungsmotoren, VDI-Berichte Nr. 224, 1974
- /3/ R.H. Wiswall, Jr. und J.J. Reilly, Metal Hydrides for
Energy Storage, 1972
- /4/ H. Wenzl, Metall-Wasserstoff Kristalle in Festkörperforschung und Energietechnik, Sonderdruck aus dem Jahresbericht 1976/77 der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
- /5/ H. Wenzl, Kristalle speichern einen Energieträger der Zukunft, Bild der Wissenschaft, Nov. 1978
- /6/ J.J. Reilly und R.H. Wiswall, Jr., Formation and Properties of Iron Titanium Hydride, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, March 1973
- /7/ J.J. Reilly, K.C. Hoffmann, G. Strickland, R.H. Wiswall, Iron Titanium Hydride as a source of hydrogen fuel for stationary and automotive applications
Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, April 1974
- /8/ K.-H. Klatt, S. Pietz, H. Wenzl, Verwendung von FeTi - Hydrid zur Herstellung und Speicherung von höchst reinem Wasserstoff, Zeitschrift für Metallkunde, Band 69, 1978
- /9/ K. Hamerak, Wasserstoff als künftiger Energieträger - Phantasie oder Realität?, Technik heute, Heft 1-3, 1979

- /10/ G. Alefeld, Wasserstoff in Metallen als Beispiel für ein Gittergas mit Phasenumwandlungen - statische und dynamische kritische Phänomene, Jülich-561-FN, Nov.1968
- /11/ A.D. Mc Quillan, An experimental and thermodynamic investigation of the Hydrogen-Titanium-System
Baillieu Laboratory, University of Melbourne, Australia
Communicated by Sir David Rivett, F.R.S-Received 18.May 1950
- /12/ T.Lyman (Ed.), Metals Handbook Vol.8, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973
- /13/ T.V. Philip, P.A. Beck, Trans. AIME 209, 1269-1271, 1957
- /14/ A.E. Dwight, Trans. AIME 215, 1959, S.283-286
- /15/ K. Ikeda, T. Nakamichi, M. Yamamoto, J.Phys.Soc. Japan,37 1974, S. 652-659
- /16/ E.Lebsanft, Das System TiFeH(D) - Strukturen, Phasen, Thermodynamik, Diffusion des Wasserstoffs in TiFeH und Methoden der Präparation, Diss. Uni. Bonn, Jül.-1547, 1978
- /17/ G.Arnold, private Mitteilung, 1978
- /18/ J.Völkl, G.Alefeld in Hydrogen in Metals I by G.Alefeld and J.Völkl (Eds.), Topics in Applied Physics, Vol. 28, Springer, Berlin 1978
- /19/ J.Völkl, G.Alefeld in Diffusion in Solids, Recent Developments, by A.S. Nowick, J.J. Burton (Eds.), Academic Press, New York 1975

- /20/ G.D.Sandrock, The Interrelations among Composition, Microstructure and Hydriding Behavior for Alloys based on the Intermetallic Compound FeTi, Final Report Contract BNL3524 10 S, Brookhaven National Labs. (BNL), Upton, New York, june 1976
- /21/ E.Lebsanft, G.Arnold, K.-H. Klatt, M.A.Pick, J.Töpler, H.Wenzl, Proc. of the 2nd Int. Congress on Hydrogen in Metals, 1 E 10, Paris 1977, Pergamon Press, Oxford 1977
- /22/ J.J. Reilly and J.R.Johnson, Metal Hydride Materials Program at BNL - Current Status and Future Plans, Proceedings ERDA Information Meeting, Airlie, Virginia, Nov. 1976
- /23/ H.H. van Mal, The activation of a Lanthanum-Nickel-Five Hydrogen Absorbent (Research film), Philip Research Laboratories, Eindhoven, Netherlands
- /24/ H.H. van Mal, Stability of ternary hydrides and some applications , Proefschrift, Technische Hogeschool Delft, Mai 1976
- /25/ M.A.Pick, H.Wenzl, Physical metallurgy of FeTi-Hydride and its behaviour in a hydrogen storage container Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich, Proc. 1st. World Hydrogen Energy Conf., Miami Beach, 1976
- /26/ Fichte, Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg, private Mitteilung 1979
- /27/ Hansen, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1958

- /28/ S.Pietz, Untersuchungen der Wasserstofflöslichkeit der Metallegierungen LaAl_2 , CeAl_2 , TiAl_3 , Ti_3Al
Institut für Festkörperforschung, Kernforschungsanlage Jülich, 1976
- /29/ G.Petzow, Metallographisches Ätzen, Gebrüder Bornträger, Berlin - Stuttgart, 1976
- /30/ G.Busch, L. Schlapbach, F.Stucki, P.Fischer, H.F. Andresen, Supplement to the Proc. of the 2nd World Hydrogen Energy Conference, Zürich 1978, Pergamon Press, Oxford 1978
- /31/ R. Hempelmann, E.Wicke, Ber. Bunsengesellschaft, Phys. Chem. 81, 1977, S.425-429
- /32/ P.Fischer, W.Hälg, L.Schlapbach, F.Stucki, A.F.Andresen, erscheint in Mat. Res. Bull. 1978
- /33/ G.Arnold, private Mitteilung, 1979